Peter Atkins
Julio de Paula

1

Físico-Química

genio GEN | Informação Online

NONA EDIÇÃO

gen | LTC

A nona edição de ***Físico-Química*** teve seu conteúdo totalmente revisto e atualizado, com o objetivo de tornar o texto mais conciso e coeso. Dessa forma, o livro busca transformar o aprendizado em uma experiência mais agradável e eficaz para estudantes de graduação das diversas engenharias, além de Física, de Química e da área de petróleo e gás.

Segundo essa proposta, os autores desenvolveram os vários recursos pedagógicos utilizados – exemplos resolvidos, listas das equações importantes, a seção de informações gerais – bem como o estímulo ao uso da linguagem e dos procedimentos científicos, atendendo recomendações da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC). Os apêndices das edições anteriores foram desmembrados e incorporados a vários capítulos que agora trazem revisões de matemática. Conjuntos de exercícios e problemas finalizam o texto e proporcionam a fixação dos temas abordados.

A obra está dividida em dois volumes, distribuídos em três partes e 23 capítulos. No primeiro volume, encontram-se as Partes I (Equilíbrio), na qual são examinadas as propriedades da matéria como um todo, segundo a termodinâmica, e o início da Parte II (Estrutura), em que são abordadas as estruturas e propriedades dos átomos e moléculas individuais, sob o ponto de vista da mecânica quântica.

O segundo volume traz a conclusão da Parte II, com a discussão de assuntos como nanociência, espectroscopia, química computacional, bem como a atualização das técnicas usadas pela ciência dos materiais. Na sequência, a Parte III aborda assuntos como a análise dos processos de transformação química, o estudo e o controle das velocidades das reações químicas e das colisões de moléculas.

A dinâmica do texto e o visual colorido das figuras de ***Físico-Química*** complementam os recursos gráficos explorados na obra. O objetivo é facilitar a disposição do conteúdo, permitindo que os leitores acessem rápida e precisamente os assuntos que desejem consultar ou aprofundar.

gen | LTC

www.grupogen.com.br
http://gen-io.grupogen.com.br

Séries de Taylor

$$f(x)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(\frac{d^n f}{dx^n}\right)_a (x-a)^n$$

$$e^x = 1 + x + \tfrac{1}{2}x^2 + \cdots$$

$$\ln x = (x-1) - \tfrac{1}{2}(x-1)^2 + \tfrac{1}{3}(x-1)^3 - \tfrac{1}{4}(x-1)^4 + \ldots$$

$$\ln(1+x) = x - \tfrac{1}{2}x^2 + \tfrac{1}{3}x^3 \ldots$$

$$\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 \ldots$$

Derivadas

$$d(f+g) = df + dg$$

$$d(fg) = f dg + g df$$

$$d\frac{f}{g} = \frac{1}{g}df - \frac{f}{g^2}dg$$

$$\frac{df}{dt} = \frac{df}{dg}\frac{dg}{dt}$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = -1$$

$$(\partial y/\partial x)_z = 1/(\partial x/\partial y)_z$$

$$\frac{dx^n}{dx} = nx^{n-1}$$

$$\frac{d}{dx}e^{ax} = ae^{ax}$$

$$\frac{d\ln x}{dx} = \frac{1}{x}$$

Integrais

$$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + \text{constante}$$

$$\int \frac{1}{x} dx = \ln x + \text{constante}$$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

$$\int \text{sen}^2 ax\, dx = \tfrac{1}{2}x - \tfrac{1}{4a}\text{sen}\, 2ax + \text{constante}$$

$$\int \text{sen}\, ax\, \text{sen}\, bx\, dx = \frac{\text{sen}(a-b)x}{2(a-b)} - \frac{\text{sen}(a+b)x}{2(a+b)} + \text{constante}$$

se $a^2 \neq b^2$

$$\text{erf}\, z = \frac{2}{\pi^{1/2}}\int_0^z e^{-y^2} dy$$

$$\text{erfc}\, z = 1 - \text{erf}\, z$$

m³ mol⁻¹

¹ s⁻¹

	m	c	d	da	k	M	G	T	P
icro	mili	centi	deci	deca	quilo	mega	giga	tera	peta
⁻⁶	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^{1}	10^{3}	10^{6}	10^{9}	10^{12}	10^{15}

Dados gerais e constantes fundamentais

Grandeza	Símbolo	Valor	Potência de dez	Unidades
Velocidade da luz	c	2,997 925 58*	10^{8}	$m\ s^{-1}$
Carga elementar	e	1,602 176	10^{-19}	C
Constante de Faraday	$F = N_A e$	9,648 53	10^{4}	$C\ mol^{-1}$
Constante de Boltzmann	k	1,380 65	10^{-23}	$J\ K^{-1}$
Constante dos gases	$R = N_A k$	8,314 47		$J\ K^{-1}\ mol^{-1}$
		8,314 47	10^{-2}	$dm^3\ bar\ K^{-1}\ mol^{-1}$
		8,205 74	10^{-2}	$dm^3\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1}$
		6,236 37	10	$dm^3\ Torr\ K^{-1}\ mol^{-1}$
Constante de Planck	h	6,626 08	10^{-34}	J s
	$\hbar = h/2\pi$	1,054 57	10^{-34}	J s
Constante de Avogadro	N_A	6,022 14	10^{23}	mol^{-1}
Unidade de massa atômica	m_u	1,660 54	10^{-27}	kg
Massa				
elétron	m_e	9,109 38	10^{-31}	kg
próton	m_p	1,672 62	10^{-27}	kg
nêutron	m_n	1,674 93	10^{-27}	kg
Permissividade do vácuo	$\varepsilon_0 = 1/c^2\mu_0$	8,854 19	10^{-12}	$J^{-1}\ C^2\ m^{-1}$
	$4\pi\varepsilon_0$	1,112 65	10^{-10}	$J^{-1}\ C^2\ m^{-1}$
Permeabilidade do vácuo	μ_0	4π	10^{-7}	$J\ s^2\ C^{-2}\ m^{-1}\ (= T^2\ J^{-1}\ m^3)$
Magnéton				
de Bohr	$\mu_B = e\hbar/2m_e$	9,274 01	10^{-24}	$J\ T^{-1}$
nuclear	$\mu_N = e\hbar/2m_p$	5,050 78	10^{-27}	$J\ T^{-1}$
valor g	g_e	2,002 32		
Raio de Bohr	$a_0 = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/m_e e^2$	5,291 77	10^{-11}	m
Constante de estrutura fina	$\alpha = \mu_0 e^2 c/2h$	7,297 35	10^{-3}	
	α^{-1}	1,370 36	10^{2}	
Segunda constante de radiação	$c_2 = hc/k$	1,438 78	10^{-2}	m K
Constante de Stefan–Boltzmann	$\sigma = 2\pi^5 k^4/15h^3c^2$	5,670 51	10^{-8}	$W\ m^{-2}\ K^{-4}$
Constante de Rydberg	$R = m_e e^4/8h^3 c\varepsilon_0^2$	1,097 37	10^{5}	cm^{-1}
Aceleração de queda livre	g	9,806 65*		$m\ s^{-2}$
Constante gravitacional	G	6,673	10^{-11}	$N\ m^2\ kg^{-2}$

Valor exato

O alfabeto grego

Α, α	alfa	Η, η	eta	Ν, ν	ni	Υ, υ	ípsilon
Β, β	beta	Θ, θ	teta	Ξ, ξ	csi	Φ, ϕ	fi
Γ, γ	gama	Ι, ι	iota	Π, π	pi	Χ, χ	qui
Δ, δ	delta	Κ, κ	capa	Ρ, ρ	rô	Ψ, ψ	psi
Ε, ε	épsilon	Λ, λ	lambda	Σ, σ	sigma	Ω, ω	ômega
Ζ, ζ	zeta	Μ, μ	mi	Τ, τ	tau		

ATKINS

FÍSICO-QUÍMICA

gen
Grupo
Editorial
Nacional

O GEN | Grupo Editorial Nacional reúne as editoras Guanabara Koogan, Santos, Roca, AC Farmacêutica, Forense, Método, LTC, E.P.U. e Forense Universitária, que publicam nas áreas científica, técnica e profissional.

Essas empresas, respeitadas no mercado editorial, construíram catálogos inigualáveis, com obras que têm sido decisivas na formação acadêmica e no aperfeiçoamento de várias gerações de profissionais e de estudantes de Administração, Direito, Enfermagem, Engenharia, Fisioterapia, Medicina, Odontologia, Educação Física e muitas outras ciências, tendo se tornado sinônimo de seriedade e respeito.

Nossa missão é prover o melhor conteúdo científico e distribuí-lo de maneira flexível e conveniente, a preços justos, gerando benefícios e servindo a autores, docentes, livreiros, funcionários, colaboradores e acionistas.

Nosso comportamento ético incondicional e nossa responsabilidade social e ambiental são reforçados pela natureza educacional de nossa atividade, sem comprometer o crescimento contínuo e a rentabilidade do grupo.

ATKINS
FÍSICO-QUÍMICA

Nona Edição

Volume 1

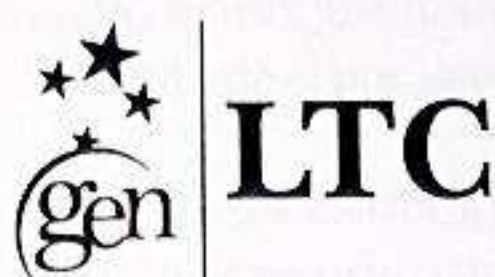
Peter Atkins
Fellow do Lincoln College,
University of Oxford,
Oxford, UK

Julio de Paula
Professor de Química
Lewis and Clark College
Portland, Oregon, USA

Tradução e Revisão Técnica

Edilson Clemente da Silva, D.Sc.
Professor do Departamento de Físico-Química – UFRJ

Márcio José Estillac de Mello Cardoso, D.Sc.
Professor do Departamento de Físico-Química – UFRJ

Oswaldo Esteves Barcia, D.Sc.
Professor do Departamento de Físico-Química – UFRJ

gen | LTC

Apesar dos melhores esforços dos autores, dos tradutores, do editor e dos revisores, é inevitável que surjam erros no texto. Assim, são bem-vindas as comunicações de usuários sobre correções ou sugestões referentes ao conteúdo ou ao nível pedagógico que auxiliem o aprimoramento de edições futuras. Os comentários dos leitores podem ser encaminhados à **LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora** pelo e-mail ltc@grupogen.com.br.

ATKINS' PHYSICAL CHEMISTRY, NINTH EDITION was originally published in English in 2010. This translation is published by arrangement with Oxford University Press.

ATKINS' PHYSICAL CHEMISTRY, NINTH EDITION foi editada originalmente em inglês em 2010. Esta tradução é uma publicação por acordo com a Oxford University Press.

Travessa do Ouvidor, 11
Rio de Janeiro, RJ – CEP 20040-040
Tels.: 21-3543-0770 / 11-5080-0770
Fax: 21-3543-0896
ltc@grupogen.com.br
www.ltceditora.com.br

Capa: Máquina Voadora DG

Editoração Eletrônica: Arte & Ideia Identidade Visual

CIP-BRASIL. CATALOGAÇÃO-NA-FONTE
SINDICATO NACIONAL DOS EDITORES DE LIVROS, RJ

A574f
v. 1

Atkins, P. W. (Peter William), 1940-
Físico-química : volume 1 / Peter Atkins, Julio de Paula ; tradução e revisão técnica Edilson Clemente da Silva, Márcio José Estillac de Mello Cardoso, Oswaldo Esteves Barcia. - Rio de Janeiro : LTC, 2012.
il. ; 28 cm

Tradução de: Physical chemistry, 9th ed
Anexos
Inclui índice
ISBN 978-85-216-2104-1

1. Físico-química. I. De Paula, Julio. II. Título.

12-2469 CDD: 541
CDU: 544

Prefácio

Seguimos nossa tradição no sentido de que, nesta nova edição, o texto está completamente atualizado em seu conteúdo e na forma da sua apresentação. Nosso objetivo é manter o livro flexível para que possa ser abordado de diversas maneiras, acessível aos estudantes, amplo em seu escopo e que seja uma referência, sem a adição de outros conteúdos. Entretanto, deve-se ter sempre em mente que a maior parte do material surge dos numerosos recursos pedagógicos que foram incluídos (como os *Exemplos resolvidos*, *Listas das equações importantes*, e a *Seção de informações gerais*), e não necessariamente da densidade das informações.

O texto está dividido em três partes, distribuídas em dois volumes. No entanto, o conteúdo foi deslocado entre os capítulos e estes foram reorganizados. Ao combinarmos vários capítulos da Parte I (Equilíbrio), continuamos acompanhando a tendência de evitar o direcionamento preferencial na termodinâmica clássica, tendo em mente que parte desse material já deve ter sido visto em cursos elementares. Por exemplo, o material sobre diagramas de fase não está mais situado em um capítulo próprio, embora se encontre agora distribuído entre os Capítulos 4 (*Transformações físicas de substâncias puras*) e 5 (*Misturas simples*). Novas seções de *Impacto* destacam a aplicação dos princípios da termodinâmica à ciência dos materiais, uma área de crescente interesse para os químicos.

Na Parte 2 (Estrutura), dividida nos dois volumes, os capítulos foram atualizados com uma discussão das técnicas atuais na ciência dos materiais – incluindo a nanociência – e na espectroscopia. Também demos atenção especial à química computacional, e revisamos os assuntos deste tópico no Capítulo 10.

Na Parte 3, foram retirados os capítulos dedicados à cinética de reações complexas e processos nas superfícies, mas não o conteúdo, que consideramos de grande importância no contexto atual. Para tornar esse conteúdo mais acessível no contexto dos cursos, as descrições de polimerização, fotoquímica e das reações catalisadas por enzimas e por superfícies integram parcialmente agora os Capítulos 21 (*As velocidades das reações químicas*) e 22 (*Dinâmica das reações*) – já familiares aos leitores do livro – e de um novo capítulo, Capítulo 23, sobre *Catálise*.

Eliminamos os Apêndices existentes nas edições anteriores. Os assuntos de matemática que eram vistos nos apêndices estão agora distribuídos por todo o livro na forma de seções de *Revisão de matemática*, que reexaminam e expandem o conhecimento das técnicas matemáticas onde elas são necessárias. As revisões de química e física elementares, feitas nas edições anteriores em apêndices, são agora encontradas no capítulo novo sobre *Fundamentos* que abre o livro, e pontos específicos são apresentados como *Breves comentários* ou como parte das seções de *Informação adicional* ao longo do livro. Acreditamos que a remoção desses tópicos dos apêndices e a forma mais suavizada de sua apresentação farão com que eles sejam mais utilizados e consultados.

A discussão acirrada na comunidade físico-química sobre a escolha da abordagem inicial, se quântica ou termodinâmica, continua. Por essa razão tomamos o cuidado de organizar o conteúdo deste livro de maneira flexível. O objetivo estratégico desta revisão é tornar o texto passível de utilização de forma variada. No final deste prefácio, incluímos novamente duas sugestões de sequências de estudos. Para os que necessitam iniciar com uma abordagem quântica mais aprofundada, recomendamos nosso livro *Quanta, matéria e Mudança – Uma Abordagem Molecular para a Físico-Química* (com Ron Friedman, também publicado pela LTC Editora) que cobre um material semelhante a este texto, em um estilo similar, porém adota uma filosofia distinta devido à abordagem diferenciada utilizada.

Permanece a preocupação, expressa nas edições anteriores, com relação ao nível matemático. Desenvolvemos estratégias adicionais para mostrar a absoluta importância dessa disciplina para a físico-química e para torná-la acessível. Além disso, associamos as seções de *Revisão de matemática* aos capítulos apropriados, continuamos dedicando mais atenção ao desenvolvimento das equações, motivando seu uso, justificando-o e comentando as várias etapas. Consideramos o esforço do estudante e, por isso, tentamos fornecer ajuda a cada etapa.

Estamos alerta, obviamente, ao desenvolvimento dos recursos eletrônicos e, nesta edição, nos esforçamos especialmente para sugerir a utilização de recursos como softwa-

res matemáticos ou planilhas eletrônicas. Achamos importante estimular o estudante a explorar por meio de uma visualização gráfica a alteração dos valores dos parâmetros associada a algumas expressões, mediante o uso de tais recursos. Para isso, toda vez que apresentamos um ícone ligado a um gráfico, incluímos uma *InterAtividade* na legenda da figura, sugerindo como explorar as consequências dessas alterações.

Outras revisões foram feitas para tornar o texto mais eficiente e útil, e o assunto, mais agradável. Por exemplo, redesenhamos quase todas as mil ilustrações em um estilo consistente. As *Listas das equações importantes* no final de cada capítulo são uma coletânea útil das equações mais importantes dentre um grande número delas que, necessariamente, aparecem durante a exposição. Outra inovação é um conjunto de *Diagramas* na *Seção de informações gerais*, que sugerem como selecionar uma expressão apropriada e levá-la à sua origem.

De modo geral, aproveitamos a oportunidade para reformular cuidadosamente o livro, integrando aplicações e tornando-o mais flexível e atualizado.

Oxford P.W.A.
Portland J. de P.

Abordagem tradicional

Equilíbrio termodinâmico
Capítulos 1–6, Volume 1

Cinética química
Capítulos 20–22, Volume 2

Teoria quântica e espectroscopia
Capítulos 7–10, Volume 1; 12–14, Volume 2

Tópicos especiais
Capítulos 11, 17–19, 23, Volume 2; Fundamentos

Termodinâmica estatística
Capítulos 15 e 16, Volume 2

Abordagem molecular

Teoria quântica e espectroscopia
Capítulos 7–10, Volume 1, 12–14, Volume 2

Termodinâmica estatística
Capítulos 15 e 16, Volume 2

Cinética química
Capítulos 20–22, Volume 2

Equilíbrio termodinâmico
Capítulos 1–6, Volume 1

Tópicos especiais
Capítulos 11, 17–19, 23, Volume 2; Fundamentos

Sobre o livro

Esta edição apresenta vários recursos que foram desenvolvidos para tornar o aprendizado da físico-química mais agradável e eficaz. Um dos problemas que torna o assunto enfadonho é a grande quantidade de informações; introduzimos vários procedimentos para a organização do material: veja a seção ***Organizando as informações*** a seguir. Verificamos que a matemática é vista frequentemente como uma dificuldade e, portanto, procuramos ajudar nesse aspecto muito importante da físico-química: veja mais adiante a seção ***Recursos matemáticos***. A resolução de problemas – especialmente "por onde começar?" – é quase sempre um desafio, por isso nos esforçamos para superá-lo: veja a seguir a seção ***Resolução de problemas***. As seções seguintes fornecem mais detalhes sobre esses recursos.

Organizando as Informações

Pontos fundamentais

Os *pontos fundamentais* atuam como um resumo das principais informações da seção que se segue. Eles alertam o leitor sobre as principais ideias apresentadas.

> 1.1 **Os estados dos gases**
>
> *Pontos fundamentais* Cada substância é descrita por uma equação de estado. (a) A pressão, força por área, fornece um critério de equilíbrio mecânico para sistemas livres mudarem seu volume. (b) A pressão é medida com um barômetro. (c) Através da Lei Zero da termodinâmica, a temperatura fornece um critério para o equilíbrio térmico.
>
> O **estado físico** de uma amostra de uma substância, sua condição física, é definido por suas propriedades físicas. Duas amostras de uma substância que têm as mes-

Equações e boxes conceituais

As equações e os conceitos mais significativos – as que são realmente importantes que você memorize – são marcadas com uma anotação, como mostrado a seguir.

> por uma **equação de estado**, uma equação que estabelece uma relação entre essas quatro variáveis.
>
> A forma geral de uma equação de estado é
>
> $p = f(T,V,n)$ [Forma geral de uma equação de estado] (1.1)

Justificativas

A primeira leitura deve ser suficiente para a compreensão do "essencial", sem a preocupação com o desenvolvimento detalhado das expressões matemáticas. Entretanto, o desenvolvimento matemático é uma parte intrínseca da físico-química, e é importante conhecer como uma determinada expressão foi obtida. As *Justificativas* conduzirão o estudante ao nível de detalhamento adequado às suas necessidades e facilitarão a revisão do material.

> Estas relações são chamadas **equações de Margules**.
>
> **Justificativa 5.5** *As equações de Margules*
>
> A energia de Gibbs de mistura, quando se forma uma solução não ideal, é
>
> $$\Delta_{mis}G = nRT\{x_A \ln a_A + x_B \ln a_B\}$$
>
> Esta equação segue da dedução da Eq. 5.16 com as atividades no lugar das frações molares. Se cada atividade é substituída por γx, a equação anterior fica
>
> $$\Delta_{mis}G = nRT\{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B\}$$
>
> Agora, introduzimos as duas expressões da Eq. 5.64 e usamos o fato de que $x_A + x_B = 1$. Obtemos então
>
> $$\begin{aligned}\Delta_{mis}G &= nRT\{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \xi x_A x_B^2 + \xi x_B x_A^2\} \\ &= nRT\{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \xi x_A x_B(x_A + x_B)\} \\ &= nRT\{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \xi x_A x_B\}\end{aligned}$$
>
> o que concorda com a Eq. 5.29. Além disso, observe que o coeficiente de atividade comporta-se corretamente para as soluções diluídas: $\gamma_A \to 1$ quando $x_B \to 0$ e $\gamma_B \to 1$ quando $x_A \to 0$.

Listas das equações importantes

Resumimos as equações mais importantes apresentadas em cada capítulo na forma de uma lista. Onde foi apropriado, descrevemos as condições segundo as quais uma equação se aplica.

Lista das equações importantes

Propriedade	Equação	Comentário
Potencial químico	$\mu_J = (\partial G/\partial n_J)_{p,T,n'}$	$G = n_A\mu_A + n_B\mu_B$
Equação fundamental da termodinâmica química	$dG = Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \cdots$	
Equação de Gibbs-Duhem	$\sum_J n_J d\mu_J = 0$	
Potencial químico de um gás	$\mu = \mu^\circ + RT \ln(p/p^\circ)$	Gás perfeito
Propriedades termodinâmicas de mistura	$\Delta_{mis}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$	Gases perfeitos e soluções ideais
	$\Delta_{mis}S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$	
	$\Delta_{mis}H = 0$	
Lei de Raoult	$p_A = x_A p^*_A$	Verdadeira para soluções ideais; lei limite quando $x_A \to 1$
Lei de Henry	$p_B = x_B K_B$	Verdadeira para soluções diluídas ideais; lei limite quando $x_B \to 0$
Equação de van't Hoff	$\Pi = [B]RT$	Válida quando $[B] \to 0$
Atividade do solvente	$a_A = p_A/p^*_A$	$a_A \to x_A$ quando $x_A \to 1$
Potencial químico	$\mu_J = \mu^\circ_J + RT \ln a_J$	Forma geral para a espécie J
Conversão para o estado-padrão biológico	$\mu^\oplus(H^+) = \mu^\circ(H^+) - 7RT \ln 10$	
Coeficiente médio de atividade	$\gamma_\pm = (\gamma_+^p\gamma_-^q)^{1/(p+q)}$	
Força iônica	$I = \frac{1}{2}\sum_i z_i^2(b_i/b^\circ)$	Definição
Lei limite de Debye-Hückel	$\log \gamma_\pm = -\lvert z_+z_-\rvert AI^{1/2}$	Válida quando $I \to 0$
Equação de Margules	$\ln \gamma_A = \xi x_B^2$	Modelo de solução regular
Regra da alavanca	$n_\alpha l_\alpha = n_\beta l_\beta$	

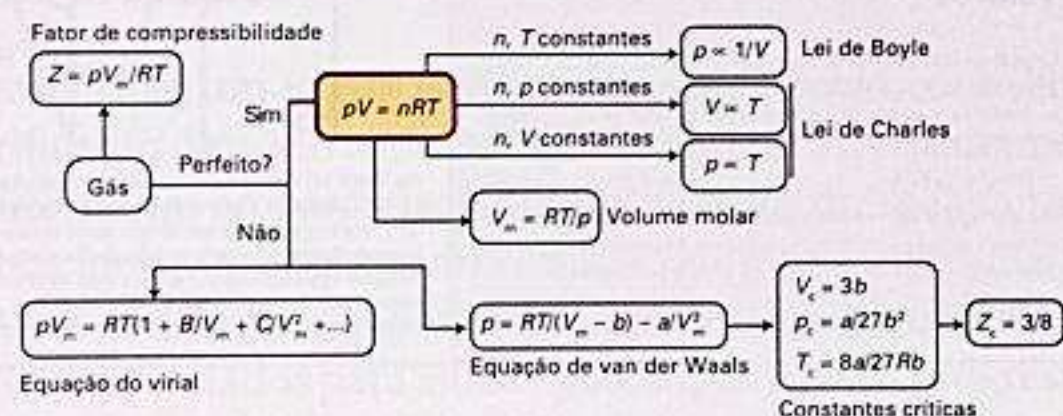
Diagramas

Em muitos casos é útil ver as relações entre as equações. O conjunto de "Diagramas" que resume essas relações é encontrado em *Informações gerais* no final de cada volume.

Parte 1 Diagramas

As leis dos gases (Capítulo 1)

As leis dos gases (Capítulo 1)

Fator de compressibilidade
$Z = pV_m/RT$
Gás
Perfeito?
Sim
Não
$pV = nRT$
n, T constantes
$p \propto 1/V$ Lei de Boyle
n, p constantes
$V \propto T$
n, V constantes
$p \propto T$
Lei de Charles
$V_m = RT/p$ Volume molar
$pV_m = RT(1 + B/V_m + C/V_m^2 + \ldots)$
Equação do virial
$p = RT/(V_m - b) - a/V_m^2$
Equação de van der Waals
$V_c = 3b$
$p_c = a/27b^2$
$T_c = 8a/27Rb$
Constantes críticas
$Z_c = 3/8$

Seções de Impacto

Quando conveniente, separamos os princípios de suas aplicações: os princípios são imutáveis e simples; as aplicações vão e voltam à medida que o assunto se desenvolve. As seções de *Impacto* mostram como os princípios desenvolvidos no capítulo são aplicados atualmente em vários contextos modernos.

IMPACTO NA NANOCIÊNCIA

I8.1 Pontos quânticos

A nanociência é o estudo de conjuntos de átomos e moléculas com dimensões que variam de 1 nm a aproximadamente 100 nm e a nanotecnologia procura incorporar esses conjuntos em dispositivos de uso comercial. O impacto econômico da nanotecnologia no futuro poderá ser muito significativo. Por exemplo, o aumento da demanda por dispositivos eletrônicos digitais muito pequenos tem levado ao desenvolvimento de microprocessadores menores e mais poderosos. Entretanto, há um limite máximo na densidade de circuitos eletrônicos que podem ser incorporados em chips baseados em silício produzidos com as tecnologias atuais. Como a capacidade para o processamento de dados aumenta com o número de circuitos em um chip, segue-se que brevemente os chips e os dispositivos que os usam terão de se tornar maiores se a potência de processamento continuar aumentando indefinidamente. Um modo de evitar este problema é fabricar dispositivos com componentes que tenham tamanhos nanométricos.

Encontraremos muitos outros conceitos sobre nanociência ao longo deste livro. Aqui vamos explorar a possibilidade de usar efeitos quânticos que tornam as propriedades de um dispositivo dependentes do seu tamanho.

Notas sobre a boa prática

A ciência é uma atividade precisa e sua linguagem deve ser empregada com exatidão. Utilizamos este recurso para estimular a utilização da linguagem e dos procedimentos da ciência em conformidade com a prática internacional (como recomendado pela *União Internacional de Química Pura e Aplicada* – IUPAC) e evitar erros comuns.

Resposta O número de fótons é

$$N = \frac{E}{h\nu} = \frac{P\Delta t}{h(c/\lambda)} = \frac{\lambda P\Delta t}{hc}$$

Substituindo os valores numéricos, temos

$$N = \frac{(5,60 \times 10^{-7}\,\text{m}) \times (100\,\text{J s}^{-1}) \times (1,0\,\text{s})}{(6,626 \times 10^{-34}\,\text{J s}) \times (2,998 \times 10^{8}\,\text{m s}^{-1})} = 2,8 \times 10^{20}$$

Observe que seriam necessários cerca de 40 minutos para produzir 1 mol destes fótons.

Exercício proposto 7.1 Quantos fótons emite, em 0,1 s, um telêmetro monocromático (com frequência única), de infravermelho, com 1 mW de potência, operando a 1000 nm? [5×10^{14}]

Uma nota sobre a boa prática Em geral, para evitar erros de arredondamento, é mais conveniente efetuar todas as operações algébricas antes de entrar com os valores numéricos para o cálculo final. Além disso, um resultado analítico pode ser usado para outros dados sem ter que repetir o cálculo inteiro.

InterAtividades

Você vai observar que muitos gráficos do texto têm uma InterAtividade associada: ela é uma sugestão de como você pode explorar as consequências da alteração de parâmetros ou realizar uma investigação mais elaborada relacionada ao assunto da ilustração.

(7.10b)

a concordância notável com o valor

ıng e Petit foram observados quando ı a medição das capacidades calorí- e as capacidades caloríficas molares ras baixas, são menores do que $3R$ e omportamento, Einstein (em 1905) ıosição de equilíbrio com uma única nck, afirmando que a energia das os- , em que n é um número inteiro. :ulou a contribuição vibracional dos étodo descrito na Seção 16.4, Vol. 2) **ı de Einstein:**

Fórmula de Einstein (7.11)

dos de exprimir a frequência de os- : uma frequência alta corresponde a

), as exponenciais em f_E podem ser os termos de ordem superior. O re-

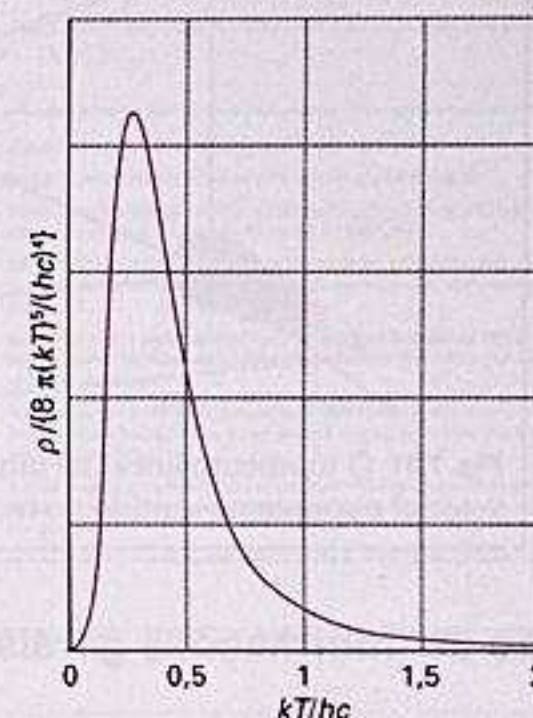
(7.12a)

$\rho/\{8\pi(kT)^5/(hc)^4\}$
0 0,5 1 1,5 2
kT/hc

Fig. 7.7 A distribuição de Planck (Eq. 7.8) explica bem a distribuição de radiação determinada experimentalmente. A hipótese da quantização de Planck praticamente extingue as contribuições dos osciladores de alta frequência e comprimentos de onda curtos. Nos comprimentos de onda longos, a distribuição concorda com a de Rayleigh-Jeans.

InterAtividade Faça o gráfico da distribuição de Planck em várias temperaturas e confirme que a Eq. 7.8 prediz o comportamento resumido pela Fig. 7.3.

Informações Adicionais

Em alguns casos, julgamos que uma dedução é muito longa e detalhada ou ainda muito complicada para ser incluída no corpo do texto. Nesses casos, elas serão encontradas no final do capítulo.

Informação adicional 7.1 *Mecânica clássica*

A mecânica clássica descreve o comportamento dos objetos em termos de duas equações. Uma expressa o fato de que a energia total é constante na ausência de forças externas; a outra expressa a resposta das partículas devido às forças que atuam sobre elas.

(a) A trajetória em termos da energia

A **velocidade**, v, de uma partícula é a velocidade de mudança de sua posição:

$$v = \frac{dr}{dt} \quad \text{Definição de velocidade} \quad (7.44)$$

A velocidade é um vetor, tendo, portanto, módulo, direção e sentido. (Vetores são discutidos na *Revisão de matemática* 5.) O módulo do vetor velocidade é chamado de velocidade escalar, ou simplesmente **velocidade**, v. O **momento linear**, p, de uma partícula de massa m está relacionado com o seu vetor velocidade, v, por

$$p = mv \quad \text{Definição de momento linear} \quad (7.45)$$

Como o vetor velocidade, o vetor momento linear aponta no sentido do deslocamento da partícula (Fig. 7.31). Em termos do momento linear, a energia total – a soma das energias cinética e potencial — de uma partícula é

Fig. 7.31 O momento linear de uma partícula é uma propriedade vetorial e aponta no sentido do movimento.

Seção de Informações gerais

Tabelas longas e um grande conjunto de dados são usuais na resolução de exercícios e problemas, porém, interrompem a sequência do texto. A *Seção de Informações gerais* no final do texto consiste nos *Diagramas*, numa *Seção de dados* com um grande conjunto de informações numéricas, e em uma *Tabelas de caracteres*. Pequenos resumos das tabelas ao longo do livro dão uma ideia dos valores típicos das grandezas físicas que são discutidas.

›s os gases. Neste sentido, vamos
posta por J.D. van der Waals, em
›ressão que pode ser obtida pela
ıdo, mas fisicamente simples, ou

Equação de van der Waals (1.21a)

Tabela 1.6* Coeficientes de van der Waals

	a/(atm dm^6 mol^{-2})	b/(10^{-2} dm^3 mol^{-1})
Ar	1,337	3,20
CO_2	3,610	4,29
He	0,0341	2,38
Xe	4,137	5,16

*Outros valores podem ser vistos na *Seção de dados*.

Recursos matemáticos

Um breve comentário

Um tópico frequentemente necessita ser tratado através de um procedimento matemático ou de um conceito físico: um breve comentário é um lembrete do procedimento ou do conceito.

Um breve comentário
O produto escalar (ou 'produto interno') é explicado na *Revisão de matemática 5* que acompanha o Capítulo 9 (Vol. I).

Mais formalmente, $\mathcal{B}$ é a indução m
A unidade gauss, G (não é do SI), é
No âmbito da mecânica quântic

$$\hat{H} = -\hat{\mu} \cdot \mathcal{B}$$

Para escrever uma expressão para
acoplamento spin-órbita em átom
momento angular. Para um elétror

$$\hat{\mu} = \gamma_e \hat{l} \quad \text{e} \quad \hat{H} = -\gamma_e$$

Revisão de matemática

Em alguns casos é necessário um desenvolvimento mais completo de um conceito matemático, seja porque é importante entender o procedimento mais profundamente ou porque é necessário usar uma série de ferramentas para obter uma equação. As seções de *Revisão de matemática* estão situadas entre alguns capítulos e incluem muitas ilustrações de como cada conceito é utilizado.

REVISÃO DE MATEMÁTICA 5

Vetores

Uma grandeza vetorial tem módulo, direção e sentido. O vetor mostrado na Fig. RM5.1 tem componentes nos eixos x, y e z com valores v_x, v_y e v_z, respectivamente. O vetor pode ser representado por

$$v = v_x i + v_y j + v_z k \quad (RM5.1)$$

em que i, j e k são **vetores unitários**, vetores de módulo 1 que apontam ao longo das direções positivas dos eixos dos x, y e z. O módulo do vetor é simbolizado por v ou $|v|$ e é dado por

$$v = (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{1/2} \quad (RM5.2)$$

Fig. RM5.2 (a) Vetores v e u fazendo um ângulo θ entre eles. (b) Para somar u a v, primeiro ligamos a extremidade final de u à extremidade inicial de v, tendo certeza de que o ângulo θ entre os vetores permanece constante. (c) Para terminar a operação, desenhamos o vetor resultante ligando a extremidade final de u à extremidade inicial de v.

Resolução de problemas

Uma breve ilustração

Uma breve ilustração é um pequeno exemplo de como utilizar uma equação que acaba de ser introduzida no texto. Em particular, mostramos como utilizar os dados e a manipulação correta das unidades.

• **Uma breve ilustração**

O elétron não emparelhado no estado fundamental de um átomo de metal alcalino tem $l = 0$; então, $j = \frac{1}{2}$. Como o momento angular orbital deste estado é nulo, a energia do acoplamento spin-órbita é nula (como se confirma fazendo $j = s$ e $l = 0$, na Eq. 9.42). Quando o elétron é excitado até um orbital $l = 1$, seu momento angular orbital provoca um campo magnético que interage com o spin. Nesta configuração, o elétron pode ter $j = \frac{3}{2}$ e $j = \frac{1}{2}$, e as energias dos níveis são

$$E_{3/2} = \tfrac{1}{2}hc\tilde{A}\{\tfrac{3}{2} \times \tfrac{5}{2} - 1 \times 2 - \tfrac{1}{2} \times \tfrac{3}{2}\} = \tfrac{1}{2}hc\tilde{A}$$

$$E_{1/2} = \tfrac{1}{2}hc\tilde{A}\{\tfrac{1}{2} \times \tfrac{3}{2} - 1 \times 2 - \tfrac{1}{2} \times \tfrac{3}{2}\} = -hc\tilde{A}$$

As energias correspondentes aparecem na Fig. 9.30. Observe que o "centro de massa" dos níveis não se altera, pois há quatro estados de energia $\frac{1}{2}hc\tilde{A}$ e dois de energia $-hc\tilde{A}$. •

Exemplos

Apresentamos muitos exemplos resolvidos por todo o livro para mostrar como os conceitos são usados, às vezes combinados com o material presente em alguma outra parte do texto. Cada exemplo resolvido tem uma seção de *Método* para sugerir como resolver o problema e uma resposta detalhada.

Exemplo 9.2 *Cálculo do raio médio de um orbital*

Com os orbitais de um átomo hidrogenoide, calcule o raio médio de um orbital 1s.

Método O raio médio é o valor esperado

$$\langle r\rangle = \int \psi^* r \psi \, d\tau = \int r|\psi|^2 d\tau$$

Precisamos então estimar a integral com as funções de onda dadas na Tabela 9.1, sendo $d\tau = r^2\, dr \operatorname{sen}\theta\, d\theta\, d\phi$. As partes angulares da função de onda (Tabela 8.2) estão normalizadas no sentido de que

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} |Y_{l,m_l}|^2 \operatorname{sen}\theta\, d\theta\, d\phi = 1$$

A integral sobre r está no Exemplo 7.4.

Resposta Com a função de onda na forma $\psi = RY$, a integração é

$$\langle r\rangle = \int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} rR_{n,l}^2 |Y_{l,m_l}|^2 r^2\, dr \operatorname{sen}\theta\, d\theta\, d\phi = \int_0^{\infty} r^3 R_{n,l}^2\, dr$$

Para o orbital 1s,

$$R_{1,0} = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

Então

$$\langle r\rangle = \frac{4Z^3}{a_0^3}\int_0^{\infty} r^3 e^{-2Zr/a_0} dr = \frac{3a_0}{2Z}$$

Exercícios propostos

Cada *Exemplo* tem um *Exercício proposto* com a resposta, servindo como verificação de que o conteúdo foi aprendido. Apresentamos também *Exercícios propostos* isolados, localizados onde achamos ser uma boa ideia verificar a compreensão sobre um determinado tópico. Pense nos *Exercícios propostos* como exercícios dentro de um capítulo desenhados para ajudar a acompanhar seu progresso na compreensão de um assunto.

Exercício proposto 9.4 Estime o raio médio de um orbital 3s por integração. [$27a_0/2Z$]

Questões teóricas

No final de cada capítulo, há um conjunto de questões cujo objetivo é estimular a reflexão e a análise sobre o conteúdo estudado num contexto mais amplo do que o observado na resolução numérica de problemas.

Questões teóricas

9.1 Discuta a origem das séries de linhas no espectro de emissão do hidrogênio. Que região do espectro eletromagnético está associada com cada uma das séries mostradas na Fig. 9.1?

9.2 Descreva o processo de separação de variáveis a ser aplicado para simplificar a descrição do átomo hidrogenoide livre para se mover pelo espaço.

9.3 Liste e dê o significado dos números quânticos necessários para especificar o estado interno de um átomo hidrogenoide.

9.4 Especifique e justifique as regras de seleção para as transições nos átomos hidrogenoides.

9.5 Explique o significado de (a) uma superfície de contorno e (b) a função de distribuição radial para os orbitais hidrogenoides.

9.6 Dê as configurações eletrônicas dos átomos polieletrônicos em função de suas localizações na tabela periódica.

9.7 Descreva e explique a variação das energias da primeira ionização ao longo do Período 2 da tabela periódica. Você esperaria a mesma variação no Período 3?

9.8 Descreva a aproximação dos orbitais atômicos para a função de onda de um átomo polieletrônico. Quais são as limitações dessa aproximação?

9.9 Explique a origem do acoplamento spin-órbita e como ele afeta a aparência de um espectro.

9.10 Descreva a origem física das larguras de linha nos espectros de absorção e emissão. Você espera as mesmas contribuições para espécies em fase condensada e em fase gás?

Exercícios e Problemas

A forma mais profunda de testar a compreensão dos conteúdos apresentados é o conjunto de *Exercícios* e *Problemas* no final de cada capítulo. Os *Exercícios* são testes numéricos simples que possibilitarão a prática na manipulação desses dados. Os *Problemas* são mais aprimorados. Estão divididos em "numéricos", nos quais a ênfase é na manipulação de dados numéricos, e "teóricos", nos quais (em alguns casos) a ênfase é na manipulação de equações anterior ao uso dos dados numéricos. No final dos *Problemas*, um conjunto de exercícios enfatiza aplicações práticas de vários tipos, incluindo o material das seções de *Impacto*.

Exercícios

9.1(a) Determine as linhas de comprimento de onda mais curto e mais longo na série de Lyman.

9.1(b) A série de Pfund tem $n_1 = 5$. Determine as linhas de comprimento de onda mais curto e mais longo na série de Pfund.

9.2(a) Calcule o comprimento de onda, a frequência e o número de onda da transição $n = 2 \rightarrow n = 1$ no He^+.

9.2(b) Calcule o comprimento de onda, a frequência e o número de onda da transição $n = 5 \rightarrow n = 4$ no Li^{2+}.

9.3(a) Quando se faz incidir radiação ultravioleta de comprimento de onda de 58,4 nm, proveniente de uma lâmpada de hélio, sobre uma amostra de criptônio, observa-se a emissão de elétrons com a velocidade de 1,59 Mm s^{-1}. Determine a energia de ionização do criptônio.

9.3(b) Quando se faz incidir radiação ultravioleta de comprimento de onda de 58,4 nm, proveniente de uma lâmpada de hélio, sobre uma amostra de xenônio, observa-se a emissão de elétrons com a velocidade de 1,79 Mm s^{-1}. Determine a energia de ionização do xenônio.

9.8(a) Localize os nós radiais no orbital 3s de um átomo de H.

9.8(b) Localize os nós radiais no orbital 4p de um átomo de H.

9.9(a) Calcule a energia cinética média e a energia potencial média de um elétron no estado fundamental do átomo de hidrogênio.

9.9(b) Calcule a energia cinética média e a energia potencial média de um elétron num orbital 2s de um átomo hidrogenoide com o número atômico Z.

9.10(a) Escreva a expressão da função de distribuição radial de um elétron 2s num átomo hidrogenoide, e determine o raio em que é mais provável encontrar o elétron.

9.10(b) Escreva a expressão da função de distribuição radial de um elétron 3s num átomo hidrogenoide, e determine o raio em que é mais provável encontrar o elétron.

9.11(a) Escreva a expressão para a função de distribuição radial de um elétron 2p num átomo hidrogenoide, e determine o raio mais provável de o elétron ser encontrado.

Problemas*

Problemas numéricos

9.1 A *série de Humphreys* é outro grupo de linhas do espectro do hidrogênio atômico. Principia em 12.368 nm e aparece até 3281,4 nm. Quais as transições envolvidas nesta série? Quais os comprimentos de onda das transições intermediárias?

9.2 Uma série de linhas do espectro do hidrogênio atômico é constituída pelos comprimentos de onda 656,46 nm, 486,27 nm, 434,17 nm e 410,29 nm. Qual o comprimento de onda da linha seguinte nesta série? Qual a energia de ionização do átomo no estado mais baixo dessas transições?

9.3 O íon Li^{2+} é hidrogenoide e tem uma série de Lyman com as linhas em 740.747 cm^{-1}, 877.924 cm^{-1}, 925.933 cm^{-1}, e outras adiante. Mostre que os níveis de energia têm a forma $-hcR/n^2$ e ache o valor de R para este íon. Estime os números de onda das duas transições da série de Balmer com maior comprimento de onda e estime a energia de ionização do íon.

espectro do D está a 82.281,476 cm^{-1}. Calcule a razão entre as energias de ionização do H e do D.

9.8 O positrônio é constituído por um elétron e um pósitron (mesma massa que o elétron, carga de sinal oposto) que orbitam em torno de um centro de massa comum. Os traços gerais do espectro desta entidade serão, possivelmente, semelhantes aos do hidrogênio, e as diferenças serão provocadas, principalmente, pelas diferenças das massas envolvidas. Estime os números de onda das primeiras três linhas da série de Balmer do positrônio. Qual a energia de ligação do estado fundamental do positrônio?

9.9 O *efeito Zeeman* é a modificação de um espectro atômico pela aplicação de um campo magnético forte. Ele surge da interação entre os campos aplicados e os momentos magnéticos devidos ao momento angular orbital e de spin (recorde a experiência de Stern-Gerlach, que evidenciou a existência do spin; Seção 8.8). Para que tenhamos alguma compreensão do chamado *efeito Zeeman normal*, que é observado em transições que envolvem estados

Sobre os autores

Peter Atkins é membro da Lincoln College na University of Oxford e autor de mais de sessenta livros para estudantes e para o público em geral. Seus livros são líderes de vendagem em todo o mundo. Conferencista habitual nos Estados Unidos e ao redor do mundo, foi professor visitante na França, em Israel, no Japão, na China e na Nova Zelândia. Foi fundador e presidente do Comitê de Educação em Química da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) e membro da Divisão de Físico-Química e Biofísica-Química dessa mesma instituição.

Julio de Paula é professor de química e decano da Faculdade de Artes e Ciências no Lewis & Clark College. Nascido no Brasil, de Paula graduou-se em química na Rutgers, na State University of New Jersey, nos Estados Unidos, e recebeu o seu Ph.D. em biofísica-química na Yale University. Suas atividades de pesquisa englobam as áreas de espectroscopia molecular, biofísica-química e nanociência. Tem lecionado em cursos de química geral, físico-química, biofísica-química, análise instrumental e redação.

Agradecimentos

Um livro tão extenso quanto este não poderia ter sido escrito sem a contribuição significativa de várias pessoas. Gostaríamos de reiterar nossos agradecimentos às centenas de pessoas que contribuíram para as oito primeiras edições.

Muitas pessoas fizeram comentários com base na oitava edição, e outras revisaram os rascunhos dos capítulos para a nona edição, à medida que eles eram escritos. Gostaríamos de agradecer imensamente aos colegas cujos nomes estão listados a seguir:

Adedoyin Adeyiga, Cheyney University of Pennsylvania
David Andrews, University of East Anglia
Richard Ansell, University of Leeds
Colin Bain, University of Durham
Godfrey Beddard, University of Leeds
Magnus Bergstrom, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden
Mark Bier, Carnegie Mellon University
Robert Bohn, University of Connecticut
Stefan Bon, University of Warwick
Fernando Bresme, Imperial College, London
Melanie Britton, University of Birmingham
Ten Brinke, Groningen, Netherlands
Ria Broer, Groningen, Netherlands
Alexander Burin, Tulane University
Philip J. Camp, University of Edinburgh
David Cedeno, Illinois State University
Alan Chadwick, University of Kent
Li-Heng Chen, Aquinas College
Aurora Clark, Washington State University
Nigel Clarke, University of Durham
Ron Clarke, University of Sydney
David Cooper, University of Liverpool
Garry Crosson, University of Dayton
John Cullen, University of Manitoba
Rajeev Dabke, Columbus State University
Keith Davidson, University of Lancaster
Guy Dennault, University of Southampton
Caroline Dessent, University of York
Thomas DeVore, James Madison University
Michael Doescher, Benedictine University
Randy Dumont, McMaster University
Karen Edler, University of Bath
Timothy Ehler, Buena Vista University
Andrew Ellis, University of Leicester
Cherice Evans, The City University of New York
Ashleigh Fletcher, University of Newcastle
Jiali Gao, University of Minnesota
Sophya Garashchuk, University of South Carolina in Columbia
Benjamin Gherman, California State University
Peter Griffiths, Cardiff, University of Wales
Nick Greeves, University of Liverpool
Gerard Grobner, University of Umeä, Sweden
Anton Guliaev, San Francisco State University
Arun Gupta, University of Alabama
Leonid Gurevich, Aalborg, Denmark
Georg Harhner, St Andrews University
Ian Hamley, University of Reading
Chris Hardacre, Queens University Belfast
Anthony Harriman, University of Newcastle
Torsten Hegmann, University of Manitoba
Richard Henchman, University of Manchester
Ulf Henriksson, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden
Harald Høiland, Bergen, Norway
Paul Hodgkinson, University of Durham
Phillip John, Heriot-Watt University
Robert Hillman, University of Leicester
Pat Holt, Bellarmine University
Andrew Horn, University of Manchester
Ben Horrocks, University of Newcastle
Rob A. Jackson, University of Keele
Seogjoo Jang, The City University of New York
Don Jenkins, University of Warwick
Matthew Johnson, Copenhagen, Denmark
Mats Johnsson, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden
Milton Johnston, University of South Florida
Peter Karadakov, University of York
Dale Keefe, Cape Breton University
Jonathan Kenny, Tufts University
Peter Knowles, Cardiff, University of Wales
Ranjit Koodali, University Of South Dakota
Evguenii Kozliak, University of North Dakota
Krish Krishnan, California State University
Peter Kroll, University of Texas at Arlington
Kari Laasonen, University of Oulu, Finland
Ian Lane, Queens University Belfast
Stanley Latesky, University of the Virgin Islands
Daniel Lawson, University of Michigan
Adam Lee, University of York
Donál Leech, Galway, Ireland
Graham Leggett, University of Sheffield
Dewi Lewis, University College London
Goran Lindblom, University of Umeä, Sweden
Lesley Lloyd, University of Birmingham
John Lombardi, City College of New York
Zan Luthey-Schulten, University of Illinois at Urbana-Champaign
Michael Lyons, Trinity College Dublin
Alexander Lyubartsev, University of Stockholm
Jeffrey Mack, California State University
Paul Madden, University of Edinburgh
Arnold Maliniak, University of Stockholm
Herve Marand, Virginia Tech

Louis Massa, Hunter College
Andrew Masters, University of Manchester
Joe McDouall, University of Manchester
Gordon S. McDougall, University of Edinburgh
David McGarvey, University of Keele
Anthony Meijer, University of Sheffield
Robert Metzger, University of Alabama
Sergey Mikhalovsky, University of Brighton
Marcelo de Miranda, University of Leeds
Gerald Morine, Bemidji State University
Damien Murphy, Cardiff, University of Wales
David Newman, Bowling Green State University
Gareth Parkes, University of Huddersfield
Ruben Parra, DePaul University
Enrique Peacock-Lopez, Williams College
Nils-Ola Persson, Linköping University
Barry Pickup, University of Sheffield
Ivan Powis, University of Nottingham
Will Price, University of Wollongong, New South Wales, Australia
Robert Quandt, Illinois State University
Chris Rego, University of Leicester
Scott Reid, Marquette University
Gavin Reid, University of Leeds
Steve Roser, University of Bath
David Rowley, University College London
Alan Ryder, Galway, Ireland
Karl Ryder, University of Leicester
Stephen Saeur, Copenhagen, Denmark
Sven Schroeder, University of Manchester
Jeffrey Shepherd, Laurentian University
Paul Siders, University of Minnesota Duluth
Richard Singer, University of Kingston
Carl Soennischsen, The Johannes Gutenberg University of Mainz
Jie Song, University of Michigan
David Steytler, University of East Anglia
Michael Stockenhuber, Nottingham-Trent University
Sven Stolen, University of Oslo
Emile Charles Sykes, Tufts University
Greg Szulczewski, University of Alabama
Annette Taylor, University of Leeds
Peter Taylor, University of Warwick
Jeremy Titman, University of Nottingham
Jeroen Van-Duijneveldt, University of Bristol
Joop van Lenthe, University of Utrecht
Peter Varnai, University of Sussex
Jay Wadhawan, University of Hull
Palle Waage Jensen, University of Southern Denmark
Darren Walsh, University of Nottingham
Kjell Waltersson, Malarden University, Sweden
Richard Wells, University of Aberdeen
Ben Whitaker, University of Leeds
Kurt Winkelmann, Florida Institute of Technology
Timothy Wright, University of Nottingham
Yuanzheng Yue, Aalborg, Denmark
David Zax, Cornell University

Gostaríamos também de agradecer a dois colegas por sua contribuição especial. Kerry Karaktis (Harvey Mudd College) fez muitas sugestões voltadas para as aplicações do material apresentado no texto. David Smith (University of Bristol) fez muitas críticas detalhadas sobre muitos capítulos.

Também gostaríamos de agradecer a Claire Eisenhandler e a Valerie Walters, que leram as provas com meticulosa atenção nos detalhes e nos apontaram reservadamente aquilo que poderia causar algum constrangimento. Nossos agradecimentos calorosos se dirigem para Charles Trapp, Carmen Giunta e Marshall Cady, que produziram o *Manual de Soluções* deste livro.[1]

E por último, mas não menos importante, gostaríamos de agradecer às equipes de nossas duas editoras – Oxford University Press e W.H. Freeman & Co. –, por seus conselhos, assistência e encorajamento constantes, e especialmente aos editores Jonathan Crowe e Jessica Fiorillo. Os autores não poderiam desejar um ambiente editorial mais agradável.

[1] Manual de Soluções disponível apenas para a edição original. (N.E.)

Material Suplementar

Este livro conta com o seguinte material suplementar:

- **Ilustrações da obra em formato de apresentação (restrito a docentes)**

O acesso ao material suplementar é gratuito, bastando que o leitor se cadastre em: http://gen-io.grupogen.com.br.

Sumário geral

Volume 1

Volume 2

PARTE 2B Estrutura

PARTE 3 Processos

Sumário

Lista das seções de impacto

Volume 1

Impacto na astrofísica

Impacto na bioquímica

Impacto na biologia

Impacto na engenharia

Impacto nas ciências ambientais

Impacto na ciência dos materiais

Impacto na nanociência

Impacto na tecnologia

FÍSICO-QUÍMICA

Fundamentos

A **química** é a ciência da matéria e das mudanças que ela pode sofrer. A **físico-química** é o ramo da química que estabelece e desenvolve os princípios do tópico da química em estudo em termos dos conceitos subjacentes da física e da linguagem matemática. Ela fornece a base para o desenvolvimento de novas técnicas espectroscópicas e suas interpretações, para o entendimento da estrutura de moléculas e dos detalhes de suas distribuições eletrônicas, assim como para relacionar as propriedades macroscópicas da matéria aos seus átomos constituintes. A físico-química fornece também uma conexão com o mundo das reações químicas e nos permite entender em detalhes como elas acontecem. De fato, o assunto abrange a química inteira, fornecendo os princípios em termos dos quais entendemos estrutura e transformação, e forma a base de todas as técnicas de investigação.

Ao longo do texto, iremos usar alguns conceitos da química introdutória que devem ser familiares. Esta seção irá revê-los. Em quase todos os casos, os capítulos que se seguem irão fornecer uma discussão mais aprofundada, mas estamos supondo que podemos nos referir a esses conceitos em qualquer parte da apresentação. Uma vez que a físico-química está na interface entre a física e a química, precisamos também rever alguns dos conceitos de física elementar que iremos abordar ao longo do livro.

F.1 Átomos

Pontos fundamentais **(a) O modelo nuclear é a base da discussão da estrutura atômica: elétrons negativamente carregados ocupam os orbitais atômicos, que são dispostos em camadas em torno de um núcleo positivamente carregado. (b) A tabela periódica destaca as similaridades nas configurações eletrônicas dos átomos, que por sua vez são responsáveis pelas semelhanças em suas propriedades físicas e químicas. (c) Íons monoatômicos são carregados eletricamente e caracterizados por seus números de oxidação.**

A matéria consiste em átomos. O átomo de um elemento é caracterizado por seu **número atômico**, Z, que é o número de prótons em seu núcleo. O número de nêutrons em um núcleo é variável em um pequeno intervalo e o **número de núcleons** (que é também comumente chamado de *número de massa*), A, é o número total de prótons e nêutrons no núcleo; os prótons e nêutrons no núcleo são coletivamente chamados de **núcleons**. Átomos de mesmo número atômico, porém diferente número de núcleons são os **isótopos** do elemento.

De acordo com o **modelo nuclear**, um átomo de número atômico Z consiste em um núcleo de carga $+Ze$ circundado por Z elétrons de carga $-e$ (e é a carga fundamental: veja o seu valor, e de outras constantes fundamentais, na contracapa da frente deste livro). Esses elétrons ocupam **orbitais atômicos**, que são regiões do espaço onde é maior a probabilidade de encontrá-los, com no máximo dois elétrons em cada orbital. Os orbitais atômicos são dispostos em **camadas** ao redor do núcleo, cada camada sendo caracterizada pelo **número quântico principal**, $n = 1, 2, \ldots$ Uma camada consiste em n^2 orbitais individuais, que são agrupados em n **subcamadas**; essas subcamadas, e os orbitais nelas contidos, são simbolizadas por s, p, d e f. Para todos os átomos neutros diferentes do hidrogênio, as subcamadas de uma dada camada têm energias ligeiramente diferentes.

A ocupação sequencial dos orbitais em camadas sucessivas resulta em similaridades periódicas nas **configurações eletrônicas** (a especificação dos orbitais ocupados) de átomos quando eles são ordenados em função do seu número atômico, o que leva à formulação da **tabela periódica** (uma versão é mostrada na contracapa da parte de trás deste livro). As colunas verticais da tabela periódica são chamadas de **grupos** e (na convenção moderna) numeradas de 1 a 18. Linhas sucessivas da tabela periódica são

chamadas de **períodos**, sendo o número do período igual ao número quântico principal da **camada de valência**, a camada mais externa do átomo. A tabela periódica é dividida em **blocos** s, p, d e f, de acordo com a última subcamada ocupada da configuração eletrônica do átomo. Os membros do bloco d (especificamente nos Grupos 3-11 no bloco d) são também conhecidos como os **metais de transição**; aqueles do bloco f (que não é dividido em grupos numerados) são algumas vezes chamados de **metais de transição interna.** A linha superior do bloco f (Período 6) consiste nos **lantanoides** (ainda comumente chamados de 'lantanídeos') e a linha inferior (Período 7) consiste nos **actinoides** (ainda comumente chamados de 'actinídeos'). Alguns grupos têm também nomes familiares: o Grupo 1 é o dos **metais alcalinos**; o Grupo 2 (mais especificamente, cálcio, estrôncio e bário) é o dos **metais alcalinoterrosos**; o Grupo 17 é o dos **halogêneos**; e o Grupo 18 é o dos **gases nobres**. De modo geral, os elementos em direção à esquerda da tabela periódica são **metais**, e aqueles em direção à direita são **não metais**; as duas classes de substância se encontram na linha diagonal que corre do boro ao polônio, que constituem os **metaloides**, com propriedades intermediárias entre aquelas dos metais e dos não metais.

Um **íon** monoatômico é um átomo carregado eletricamente. Quando um átomo ganha um ou mais elétrons, ele se torna um **ânion**, um átomo carregado negativamente; quando ele os perde, ele se torna um **cátion**, um átomo carregado positivamente. O número de carga de um ânion é chamado de **número de oxidação** do elemento naquele estado (assim, o número de oxidação do magnésio no Mg^{2+} é +2 e o do oxigênio no O^{2-} é −2). É apropriado, mas nem sempre isso é feito, distinguir entre o número de oxidação e o **estado de oxidação**; esse último é o estado físico do átomo com um número de oxidação específico. Assim, o número de oxidação *do* magnésio é +2 quando ele está presente como Mg^{2+} e ele se apresenta *no* estado de oxidação Mg^{2+}. Os elementos formam íons que são característicos da sua posição na tabela periódica: elementos metálicos formam tipicamente cátions perdendo elétrons da sua camada mais externa e adquirindo a configuração eletrônica do gás nobre precedente. Não metais tipicamente formam ânions ganhando elétrons e adquirindo a configuração eletrônica do gás nobre seguinte.

F.2 Moléculas

Pontos fundamentais (a) Compostos covalentes consistem em moléculas discretas nas quais os átomos estão unidos por ligações covalentes. (b) Compostos iônicos consistem em cátions e ânions em um arranjo cristalino. (c) Estruturas de Lewis são modelos úteis de padrões de ligação em moléculas. (d) A teoria da repulsão dos pares de elétrons da camada de valência (teoria RPECV ou, em inglês, VSEPR) é usada para predizer as estruturas tridimensionais de moléculas a partir das estruturas de Lewis. (e) Os elétrons em ligações covalentes polares não são igualmente compartilhados pelos núcleos ligados.

Uma **ligação química** é uma ligação entre átomos. Compostos que contêm um elemento metálico geralmente, embora nem sempre, formam **compostos iônicos** que consistem em cátions e ânions em um arranjo cristalino. As 'ligações químicas' em um composto iônico são devidas às interações coulombianas (Seção F.4) entre todos os íons no cristal, não sendo apropriado se referir a uma ligação entre um par específico de íons vizinhos. A menor unidade de um composto iônico é chamada de uma **fórmula unitária**. Assim, o $NaNO_3$, consistindo em um cátion Na^+ e em um ânion NO_3^-, é a fórmula unitária do nitrato de sódio. Compostos que não contêm um elemento metálico normalmente formam **compostos covalentes**, consistindo em moléculas discretas. Nesse caso, as ligações entre os átomos de uma molécula são **covalentes**, significando que elas consistem em pares de elétrons compartilhados.

O padrão de ligações entre os átomos vizinhos em uma molécula é representado pela sua **estrutura de Lewis**, uma estrutura na qual as ligações são mostradas como linhas e os **pares isolados** de elétrons, pares de elétrons de valência que não são usados nas ligações, são mostrados como pontos. As estruturas de Lewis são construídas permitindo-se que cada átomo compartilhe elétrons até que ele tenha adquirido um **octeto** de oito elétrons (para o hidrogênio, um *dubleto* de elétrons). Um par de elétrons compartilhados forma uma **ligação simples**; dois pares compartilhados constituem uma **ligação dupla**; e três pares compartilhados constituem uma **ligação tripla**. Átomos de elementos do Período 3 e posteriores podem acomodar mais de oito elétrons em sua camada de valência e 'expandir seu octeto' para se tornarem **hipervalentes**, isto é, formar mais ligações que a regra do octeto permitiria (por exemplo, SF_6) ou formar mais ligações com um pequeno número de átomos (por exemplo, a estrutura de Lewis do SO_4^{2-} com ligações duplas). Quando mais de uma estrutura de Lewis pode ser escrita para um dado arranjo de átomos, supõe-se que uma **ressonância**, uma mistura de estruturas, possa ocorrer

Uma nota sobre a boa prática Alguns químicos usam o termo "molécula" para representar a menor unidade de um composto com a composição da matéria macroscópica independentemente se ele é um composto iônico ou covalente; assim, falamos de "uma molécula de NaCl". Neste livro, usamos o termo "molécula" para representar uma entidade discreta ligada covalentemente (como em H_2O); para um composto iônico usamos "fórmula unitária".

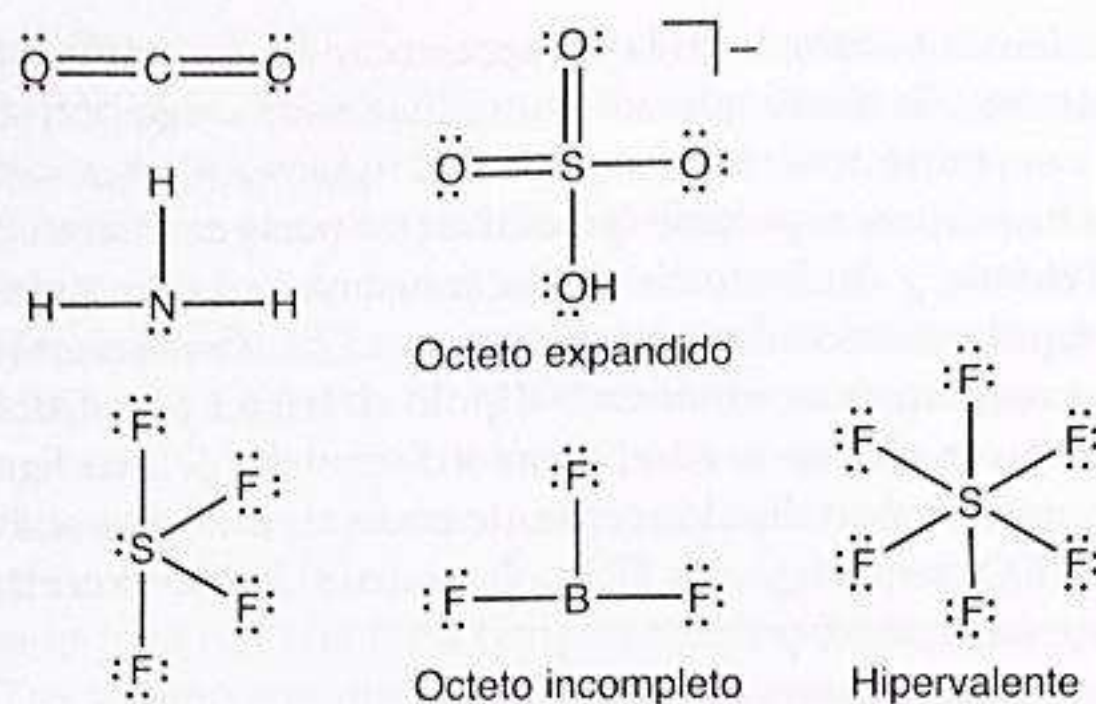



Fig. F.1 Uma coleção típica de estruturas de Lewis para moléculas e íons simples. As estruturas mostram os padrões de ligação e pares isolados e, exceto nos casos mais simples, não representam a forma das espécies.

distribuindo o caráter de ligações múltiplas sobre a molécula (por exemplo, as duas estruturas de Kekulé do benzeno). Exemplos desses aspectos das estruturas de Lewis são mostrados na Fig. F.1.

Exceto nos casos mais simples, uma estrutura de Lewis não retrata a estrutura tridimensional de uma molécula. A abordagem mais simples para prever a forma molecular é a utilizada pela **teoria da repulsão de pares de elétrons da camada de valência** (teoria RPECV ou, em inglês, VSEPR). Nessa abordagem, as regiões de alta densidade eletrônica, como representado pelas ligações – simples ou múltiplas – e pares solitários, assumem orientações ao redor do átomo central de modo a maximizar suas separações. Então, a posição dos átomos ligados (sem levar em consideração os pares isolados) é observada e usada para classificar a forma da molécula. Assim, quatro regiões de densidade eletrônica adotam um arranjo tetraédrico; se um átomo estiver em cada uma dessas posições (como no CH_4), a molécula será tetraédrica; se houver um átomo em somente três dessas localizações (como no NH_3), a molécula é piramidal triangular, e assim por diante. Os nomes das várias formas que são comumente encontradas são mostrados na Fig. F.2. Em um refinamento da teoria, considera-se que os pares isolados repelem os pares ligados mais fortemente do que os pares ligados se repelem entre si. A forma que a molécula adota, se não for completamente determinada pela simetria, se ajusta de modo a minimizar a repulsão devida aos pares isolados. Assim, no SF_4, o par isolado adota uma posição equatorial e as duas ligações S–F axiais se inclinam de modo a se afastar do par isolado resultando em uma molécula com forma de gangorra distorcida (Fig. F.3).

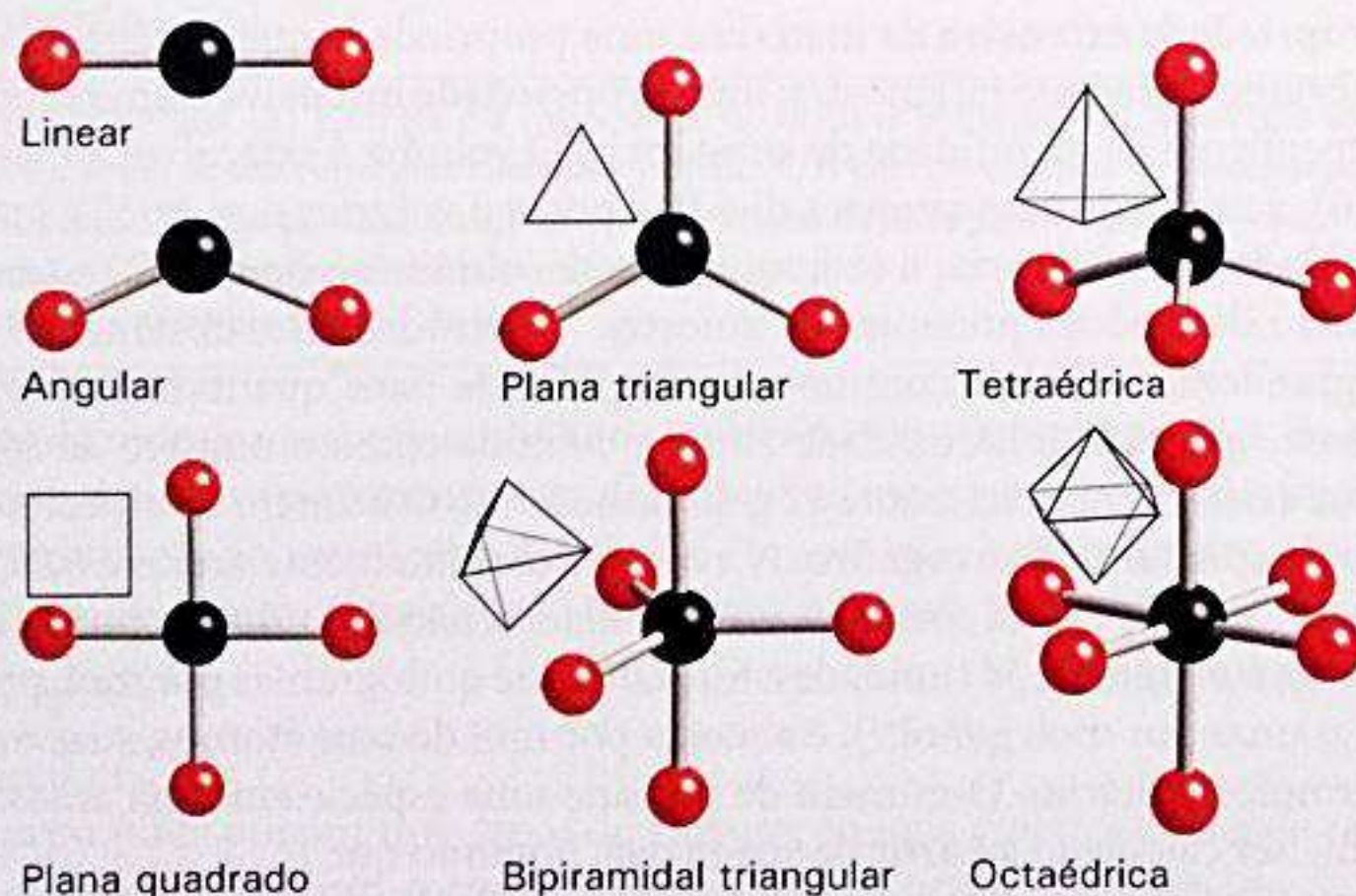



Fig. F.2 Nomes das formas das figuras geométricas usadas para descrever moléculas e íons poliatômicos simétricos.

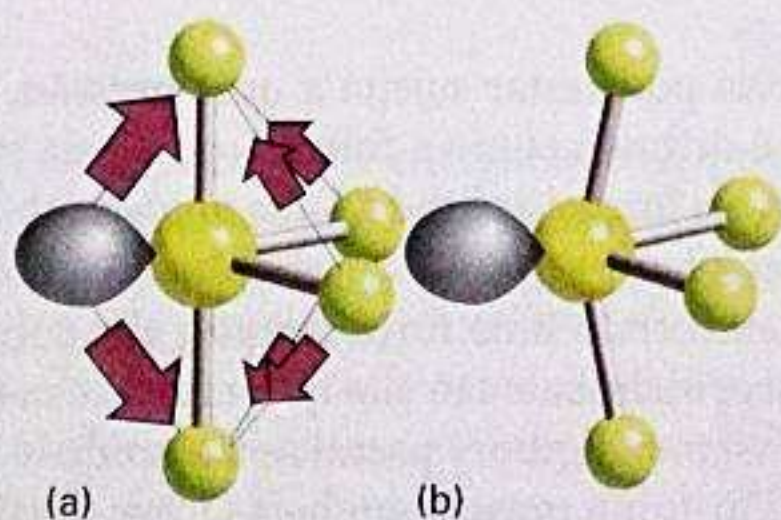



Fig. F.3 (a) As influências na forma da molécula de SF_4, de acordo com o modelo RPECV. (b) Como resultado, a molécula adota uma forma de gangorra distorcida.

As ligações covalentes podem ser **polares**, apresentando um compartilhamento desigual do par de elétrons, de modo que um átomo tem uma carga parcial positiva (simbolizada por $\delta+$) e o outro tem uma carga parcial negativa ($\delta-$). A capacidade de um átomo de atrair elétrons para si próprio quando ele faz parte de uma molécula é medida pela **eletronegatividade**, χ (qui), do elemento. A justaposição de cargas iguais e opostas constitui um **dipolo elétrico**. Se essas cargas são $+Q$ e $-Q$ e elas estão separadas por uma distância d, a magnitude do **momento dipolo elétrico** é $\mu = Qd$. O que define se uma molécula como um todo é ou não polar é a disposição de suas ligações; para moléculas altamente simétricas, o dipolo resultante pode ser nulo. Dessa forma, embora a molécula linear de CO_2 tenha ligações CO polares, os efeitos se cancelam e a molécula de OCO, como um todo, não é polar.

F.3 Matéria

Pontos fundamentais (a) Os estados físicos da matéria são sólido, líquido ou gás. (b) O estado de uma amostra de matéria é definido especificando-se suas propriedades, como massa, volume, número de mols, pressão e temperatura. (c) A lei do gás perfeito é uma relação entre pressão, volume, número de mols e temperatura de um gás idealizado.

A **matéria macroscópica** é constituída por um grande número de átomos, moléculas ou íons. Seu estado físico pode ser sólido, líquido ou gás:

Um **sólido** é uma forma de matéria que adota e mantém uma forma que é independente do recipiente que ele ocupa.

Um **líquido** é uma forma de matéria que adota a forma da parte do recipiente que ele ocupa (sob um campo gravitacional, a parte inferior) e é separado da parte não ocupada do recipiente por uma superfície definida (por exemplo, um menisco).

Um **gás** é uma forma de matéria que preenche imediatamente qualquer recipiente que ele ocupe.

Um líquido e um sólido são exemplos de um **estado condensado** da matéria. Um líquido e um gás são exemplos de uma forma **fluida** da matéria: eles escoam em resposta a forças (tal como a gravidade) que lhes sejam aplicadas.

O estado de uma amostra macroscópica de matéria é definido especificando-se os valores de várias propriedades. Entre elas:

A **massa**, m, uma medida da quantidade de matéria presente (unidade: quilograma, kg).

O **volume**, V, uma medida da quantidade de espaço que a amostra ocupa (unidade: metros cúbicos, m^3).

A **quantidade de substância**, n, uma medida do número de espécies presentes (unidade: mol).

Uma **propriedade extensiva** da matéria é uma propriedade que depende da quantidade de substância presente na amostra; uma **propriedade intensiva** é uma propriedade que é independente da quantidade de substância. O volume é extensivo; a massa específica, ρ (rô), a massa de uma amostra dividida por seu volume, $\rho = m/V$, é intensiva.

A quantidade de substância, n (coloquialmente, 'o número de mols'), é uma medida do número de espécies presentes na amostra. 'Quantidade de substância' é o nome oficial da grandeza, mas ela é comumente simplificada para 'quantidade química' ou, simplesmente, 'quantidade'. A unidade 1 mol é definida como o número de átomos de carbono que existem em exatamente 12 g de carbono 12. O número de espécies por mol é chamado de **constante de Avogadro**, N_A; o valor correntemente aceito é $6{,}022 \times 10^{23}$ mol^{-1} (observe que N_A é uma constante com unidades, não um número puro). A **massa molar de uma substância**, M (unidades: formalmente quilogramas por mol, porém comumente gramas por mol, g mol^{-1}), é a massa por mol de seus átomos, suas moléculas ou suas fórmulas unitárias. O número de mols de uma espécie em uma amostra pode prontamente ser calculado a partir de sua massa, notando que

$$n = \frac{m}{M} \qquad \text{(F.1)}$$

Uma amostra de matéria pode estar sujeita a uma **pressão**, p (unidade: pascal, Pa; 1 Pa = 1 kg $m^{-1}s^{-2}$), que é definida como a força, F, a que ela está submetida, dividida pela área, A, sobre a qual essa força é aplicada. Uma amostra de gás exerce uma pressão sobre as paredes de seu recipiente porque as moléculas do gás realizam um movimento incessante e aleatório exercendo uma força quando elas colidem com as paredes. A frequência das colisões é normalmente tão alta que a força, e consequentemente a pressão, é percebida como constante. Embora pascal seja a unidade de pressão do SI (Seção F.6), também é comum exprimir a pressão em bars (1 bar = 10^5 Pa) ou em atmosferas

Uma nota sobre a boa prática Seja cuidadoso em distinguir massa atômica ou molecular (a massa de um único átomo ou molécula; unidades kg) da massa molar (a massa por mol de átomos ou moléculas; unidades kg mol^{-1}). Massas moleculares *relativas* de átomos e moléculas, $M_r = m/m_u$, em que m é a massa do átomo ou moléculas e m_u é a constante de massa atômica, ainda são comumente denominadas 'pesos atômicos' e 'pesos moleculares', muito embora essas grandezas sejam adimensionais e não um peso (a força gravitacional exercida sobre um objeto). Mesmo a IUPAC continua usando esses termos, 'por questões históricas'.

(1 atm = 101.325 Pa, exatamente), ambas correspondentes à pressão atmosférica típica. Veremos que, como muitas propriedades físicas dependem da pressão que atua sobre uma amostra, é adequado selecionar um certo valor da pressão para registrar os valores dessas propriedades. A **pressão-padrão** é definida correntemente como $p^\circ = 1$ bar, exatamente. Veremos o papel da pressão-padrão a partir do Capítulo 2.

Para especificar o estado de uma amostra completamente, é também necessário fornecer a sua **temperatura**, T. A temperatura é, formalmente, uma propriedade que determina em que direção a energia, sob forma de calor, irá fluir quando duas amostras forem colocadas em contato por meio de paredes termicamente condutoras: a energia será transferida da amostra com temperatura maior para a amostra com temperatura menor. O símbolo T é usado para representar a **temperatura termodinâmica**, que é uma escala absoluta, com $T = 0$ como o ponto mais baixo. Temperaturas acima de $T = 0$ são então mais comumente expressas usando a **escala Kelvin**, em que cada grau de temperatura é denominado **kelvin** (K). A escala Kelvin é definida estabelecendo o ponto triplo da água (a temperatura em que gelo, água líquida e vapor d'água estão em equilíbrio mútuo) em exatamente 273,16 K. O ponto de congelamento da água (o ponto de fusão do gelo) a 1 atm é então encontrado experimentalmente a 0,01 K abaixo do ponto triplo; logo, o ponto de congelamento da água é aproximadamente 273,15 K. A escala Kelvin não é adequada para medidas de temperatura no dia a dia, sendo comum usar a **escala Celsius**, que é definida em termos da escala Kelvin como

Uma nota sobre a boa prática Observe que escrevemos $T = 0$ e não $T = 0$ K. Formulações gerais em ciência devem ser expressas sem referência a um conjunto específico de unidades. Além disso, como T (diferente de θ) é absoluta, o ponto mais baixo é 0, independentemente da escala usada para exprimir temperaturas mais altas (como as escalas Kelvin ou Rankine). De forma semelhante, escrevemos $m = 0$ e não $m = 0$ kg, ou $l = 0$ e não $l = 0$ m.

$$\theta/°\mathrm{C} = T/\mathrm{K} - 273{,}15 \qquad \text{(F.2)}$$

Definição da escala Celsius

Assim, o ponto de congelamento da água é 0°C e seu ponto de ebulição (a 1 atm) é 100°C (mais precisamente 99,974°C). Note que neste livro invariavelmente T representa a temperatura termodinâmica (absoluta) e que temperaturas na escala Celsius são representadas como θ (teta).

As propriedades que definem o estado de um sistema não são, em geral, independentes umas das outras. O exemplo mais importante de uma relação entre elas é fornecido pelo fluido idealizado conhecido como **gás perfeito** (também comumente chamado de 'gás ideal')

$$pV = nRT \qquad \text{(F.3)}$$

Equação do gás perfeito

Aqui, R é a **constante dos gases**, uma constante universal (no sentido de ser independente da natureza do gás), com o valor de 8,314 J K^{-1} mol^{-1}. A Eq. F.3 é central no desenvolvimento da descrição dos gases no Capítulo 1.

Uma nota sobre a boa prática Embora o termo 'gás ideal' seja quase que universalmente usado no lugar de 'gás perfeito', há razões para se preferir esse último. Em um sistema ideal (como será explicado no Capítulo 5), as interações entre as moléculas em uma mistura são todas iguais. Em um gás perfeito, não só essas interações são as mesmas como são também nulas. Apesar disso, poucos fazem essa distinção.

F.4 Energia

Pontos fundamentais **(a) Energia é a capacidade de realizar trabalho. (b) A energia total de uma partícula é a soma de suas energias cinética e potencial. A energia cinética de uma partícula é a que ela possui devido ao seu movimento. A energia potencial de uma partícula é a que ela possui devido à sua posição. (c) A energia potencial coulombiana entre duas partículas carregadas separadas por uma distância r varia em função de $1/r$.**

Boa parte da química está relacionada a transferências e transformações de energia, e é importante definir corretamente esta grandeza: **energia** é a capacidade de realizar trabalho. Por outro lado, o trabalho é definido como o movimento contra uma força que se opõe ao movimento. A unidade SI de energia é o joule (J), com

$$1\ \mathrm{J} = 1\ \mathrm{kg\ m^2\ s^{-2}}$$

(veja a Seção F.7).

Um corpo pode possuir dois tipos de energia: energia cinética e energia potencial. A **energia cinética**, E_c, de um corpo é a energia que o corpo possui devido ao seu movimento. Para um corpo de massa m movendo-se a uma velocidade v,

$$E_c = \tfrac{1}{2}mv^2 \qquad \text{(F.4)}$$

Energia cinética

A **energia potencial**, E_p, de um corpo é a energia que ele possui devido à sua posição. Não há uma expressão geral para a energia potencial, pois ela depende do tipo de força atuante sobre o corpo. Para uma partícula de massa m a uma altura h da superfície da Terra, a energia potencial gravitacional é

$$V(h) = V(0) + mgh \qquad \text{(F.5)}$$

Energia potencial gravitacional

em que g é a **aceleração da gravidade** ($g = 9{,}81$ m s^{-2}). O zero de energia potencial é arbitrário e, neste caso, é comum fazer $V(0) = 0$.

Uma das formas mais importantes de energia potencial em química é a **energia potencial coulombiana**, a energia potencial de interação eletrostática entre duas cargas elétricas pontuais. Para uma carga pontual Q_1 a uma distância r, no vácuo, de outra carga pontual Q_2

$$V(r) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad \text{Energia potencial coulombiana} \qquad \text{(F.6)}$$

É convencional (como no caso) considerar o zero de energia potencial quando a separação entre as cargas é infinita. Assim, duas cargas opostas têm energia potencial negativa em separações finitas, ao passo que duas cargas iguais têm energia potencial positiva. A carga é expressa em coulombs (C), frequentemente como um múltiplo da carga fundamental, e. Assim, a carga de um elétron é $-e$, e a de um próton é $+e$; a carga de um íon é ze, com z sendo o **número de carga** (positivo para cátions e negativo para ânions). A constante ε_0 (épsilon zero) é a **permissividade do vácuo**, uma constante fundamental com o valor de $8{,}854 \times 10^{-12}$ C^2 J^{-1} m^{-1}. Em um meio diferente do vácuo, a energia potencial de interação entre duas cargas é reduzida, e a permissividade do vácuo é substituída pela **permissividade**, ε, do meio. A permissividade é comumente expressa como um múltiplo da permissividade do vácuo

$$\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0 \qquad \text{(F.7)}$$

na qual ε_r é a **permissividade relativa** (outrora, a *constante dielétrica*).

A **energia total** de uma partícula é a soma de suas energias cinética e potencial:

$$E = E_c + E_p \qquad \text{(F.8)}$$

Usaremos frequentemente a lei aparentemente universal da natureza que diz que *a energia é conservada*; ou seja, ela não pode ser nem criada nem destruída. Embora a energia possa ser transferida de uma região para outra e transformada de uma forma em outra, a energia total é uma constante.

Fig. F.4 Separações entre os níveis de energia (expressas como números de onda; veja Seção F.7) para quatro sistemas típicos.

Um breve comentário

Os prefixos incomuns z (para zepto) e a (para atto) são explicados na Seção F.7 sobre o uso de unidades.

F.5 Relação entre propriedades moleculares e macroscópicas

Pontos fundamentais **(a) Os níveis de energia de partículas confinadas são quantizados. (b) A distribuição de Boltzmann é a fórmula para calcular as populações relativas de estados com várias energias. (c) O teorema da equipartição provê uma forma de calcular a energia de alguns sistemas.**

A energia de uma molécula, átomo ou partícula subatômica confinada em uma região do espaço é **quantizada**, ou seja, restrita a certos valores discretos. Essas energias permitidas são chamadas de **níveis de energia**. Os valores das energias permitidas dependem das características da partícula (por exemplo, sua massa) e da extensão da região à qual está confinada. A quantização da energia é mais importante – no sentido de que as energias permitidas são mais separadas – para partículas de pequena massa confinadas em regiões pequenas do espaço. Consequentemente, a quantização é muito importante para elétrons em átomos e moléculas, mas geralmente não é importante para corpos macroscópicos; nestes, a separação entre os níveis de energia translacional de partículas contidas em recipientes de dimensões macroscópicas é tão pequena que, para todas as finalidades práticas, seu movimento translacional não é quantizado e pode variar de forma praticamente contínua. Como veremos em detalhes no Capítulo 7, a quantização se torna cada vez mais importante à medida que transferimos nossa atenção do movimento rotacional para o vibracional e então para o movimento eletrônico. A separação entre os níveis de energia rotacional (em moléculas pequenas, cerca de 10^{-23} J ou 0,01 zJ, correspondente a cerca de 0,01 kJ mol^{-1}) é menor do que aquela entre os níveis de energia vibracional (cerca de 10 kJ mol^{-1}) que, por sua vez, é menor do que aquela entre os níveis de energia eletrônica (cerca de 10^{-18} J ou 1 aJ, que corresponde a cerca de 10^3 kJ mol^{-1}). A Fig. F.4 mostra essas separações típicas entre os níveis de energia.

(a) A distribuição de Boltzmann

A agitação térmica contínua que as moléculas experimentam em uma amostra a $T > 0$ assegura que elas estejam distribuídas sobre os níveis de energia disponíveis. Uma molécula particular pode estar em um estado correspondente a um nível de energia baixo em um instante e então ser excitada para um estado de energia alto em um momento

posterior. Embora não possamos acompanhar o estado de uma única molécula, podemos falar do número *médio* de moléculas em cada estado; muito embora moléculas individuais possam estar mudando de estado por conta das colisões que elas sofrem, o número médio de moléculas em cada estado é constante (desde que a temperatura permaneça a mesma).

O número médio de moléculas em um estado é chamado de **população** do estado. Somente o nível de energia mais baixo é ocupado a $T = 0$. O aumento de temperatura excita algumas moléculas para estados de maior energia, e mais e mais estados se tornam acessíveis à medida que a temperatura aumenta (Fig. F.5). A fórmula para calcular as populações relativas de estados em função de suas energias é chamada de **distribuição de Boltzmann** e foi deduzida pelo cientista austríaco Ludwig Boltzmann no final do século dezenove. Essa fórmula fornece a relação entre o número de partículas nos estados caracterizados pelas energias E_i e E_j como

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{-(E_i - E_j)/kT} \qquad \text{Distribuição de Boltzmann} \qquad (F.9)$$

no qual k é a **constante de Boltzmann**, uma constante fundamental, com o valor $k = 1{,}381 \times 10^{-23}$ J K^{-1}. Essa constante aparece em toda a físico-química, frequentemente em uma forma disfarçada (molar) como a constante dos gases, pois

$$R = N_A k \qquad (F.10)$$

em que N_A é a constante de Avogadro. Veremos no Capítulo 15 que a distribuição de Boltzmann fornece o elo crucial para exprimir as propriedades macroscópicas da matéria em termos do comportamento microscópico.

As características importantes da distribuição de Boltzmann que devemos manter em mente são:

- Quanto mais alta a energia do estado, menor sua população.
- Quanto mais alta a temperatura, mais provavelmente um estado de alta energia é populado.
- Mais níveis são povoados de forma significativa se eles estiverem muito próximos entre si, em uma escala comparável a kT (como nos estados rotacionais e translacionais) do que se eles estiverem muito separados (como nos estados vibracionais e eletrônicos).

A Fig. F.6 resume a forma da distribuição de Boltzmann para alguns conjuntos típicos de níveis de energia. A forma peculiar da população de níveis rotacionais se origina do fato de que a Eq. F.9 se aplica a *estados individuais* e, para a rotação molecular, o número de estados rotacionais correspondentes a um dado nível de energia aumenta com a energia. De forma aproximada, o número de planos de rotação aumenta com a energia. Por conseguinte, embora a população de cada *estado* diminua com a energia, a população dos *níveis* apresenta um máximo.

Um dos exemplos mais simples da relação entre as propriedades microscópicas e macroscópicas é dado pela **teoria cinética molecular**, um modelo de um gás perfeito. Nesse modelo, considera-se que as moléculas, imaginadas como partículas de tamanho desprezível, estão em movimento incessante e aleatório e não interagem entre si, exceto durante suas breves colisões. Velocidades diferentes correspondem a energias diferentes, de modo que a fórmula de Boltzmann pode ser usada para prever as proporções de moléculas que apresentam uma velocidade específica em uma temperatura particular. A expressão que fornece a fração de moléculas que apresentam uma velocidade particular é chamada de **distribuição de Maxwell**; suas características são resumidas na Fig. F.7. A distribuição de Maxwell, que será deduzida, especificada e discutida de forma mais completa no Capítulo 20, pode ser usada para mostrar que a velocidade média, $v_{\text{média}}$, das moléculas depende da temperatura e de sua massa molar de acordo com

$$v_{\text{média}} \propto \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} \qquad (F.11)$$

Ou seja, a velocidade média é alta para moléculas leves a altas temperaturas e diminui com a raiz quadrada da massa molar. Assim, a velocidade média é elevada para moléculas leves em alta temperatura. A distribuição por si só fornece mais informação que o valor médio. Por exemplo, o término da distribuição é mais longo a altas do que a baixas temperaturas, o que indica que, a altas temperaturas, mais moléculas em uma amostra têm velocidades muito maiores que a média.

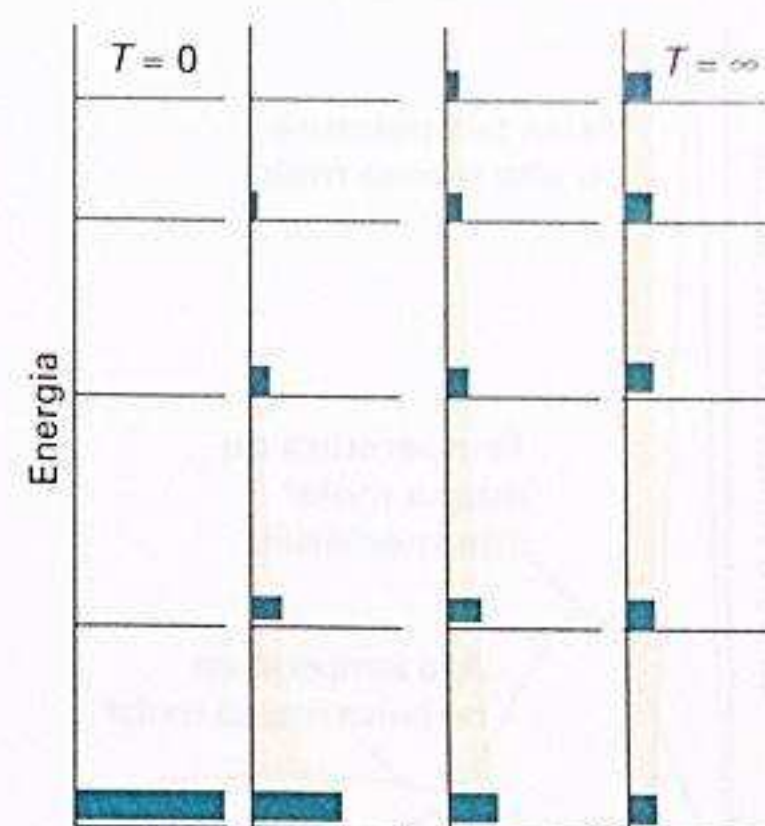



Fig. F.5 A distribuição de Boltzmann de populações para um sistema com cinco níveis de energia, à medida que a temperatura aumenta de zero a infinito.

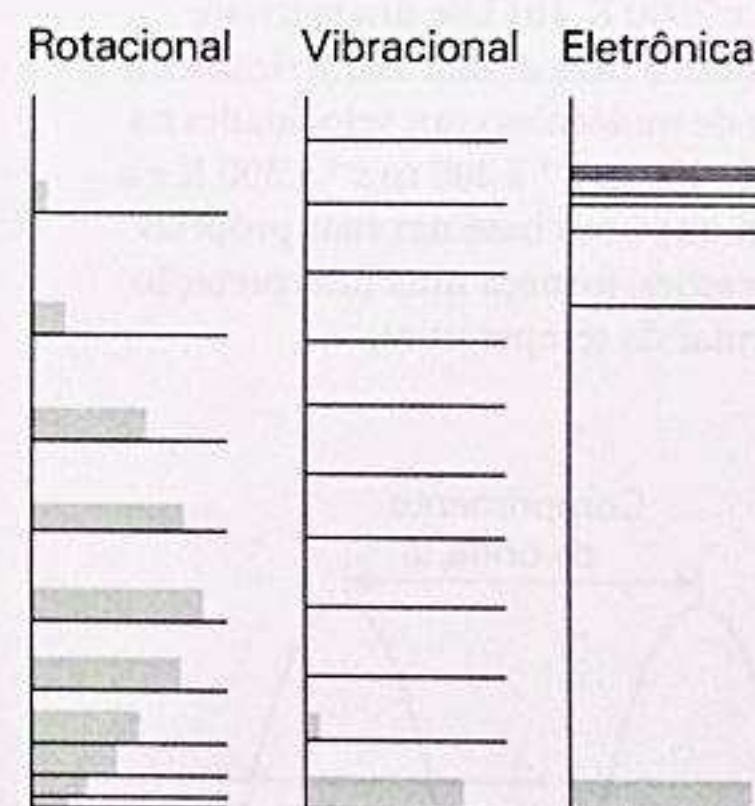



Fig. F.6 A distribuição de Boltzmann de populações de níveis de energia rotacional, vibracional e eletrônica em temperatura ambiente.

Baixa temperatura ou alta massa molar
Temperatura ou massa molar intermediárias
Alta temperatura ou baixa massa molar
Número relativo de moléculas
Velocidade, v

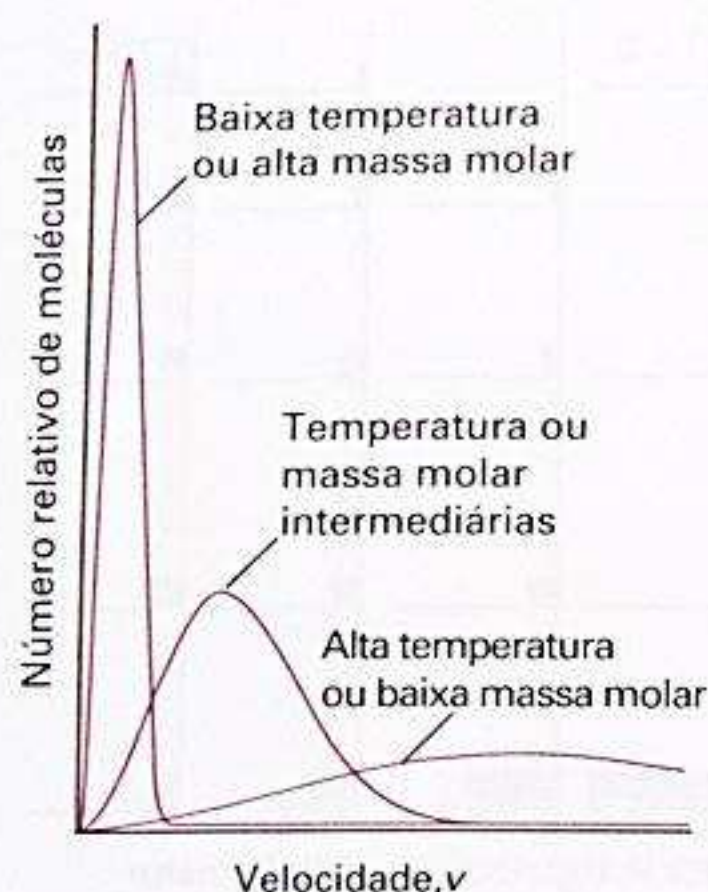



Fig. F.7 A distribuição de velocidades moleculares em função da temperatura e da massa molar. Observe que a velocidade mais provável (correspondente ao pico da distribuição) aumenta com a temperatura e com a diminuição da massa molar; simultaneamente, a distribuição se torna mais larga.

InterAtividade (a) Faça um gráfico de diferentes distribuições mantendo a massa molar constante em 100 g mol^{-1} e variando a temperatura da amostra entre 200 K e 2000 K. (b) Use um software matemático para avaliar numericamente a fração de moléculas com velocidades na faixa de 100 m s^{-1} a 200 m s^{-1} a 300 K e a 1000 K. (c) Com base nas suas próprias observações, forneça uma interpretação molecular da temperatura.

Comprimento de onda, λ
(a)
Propagação
(b)

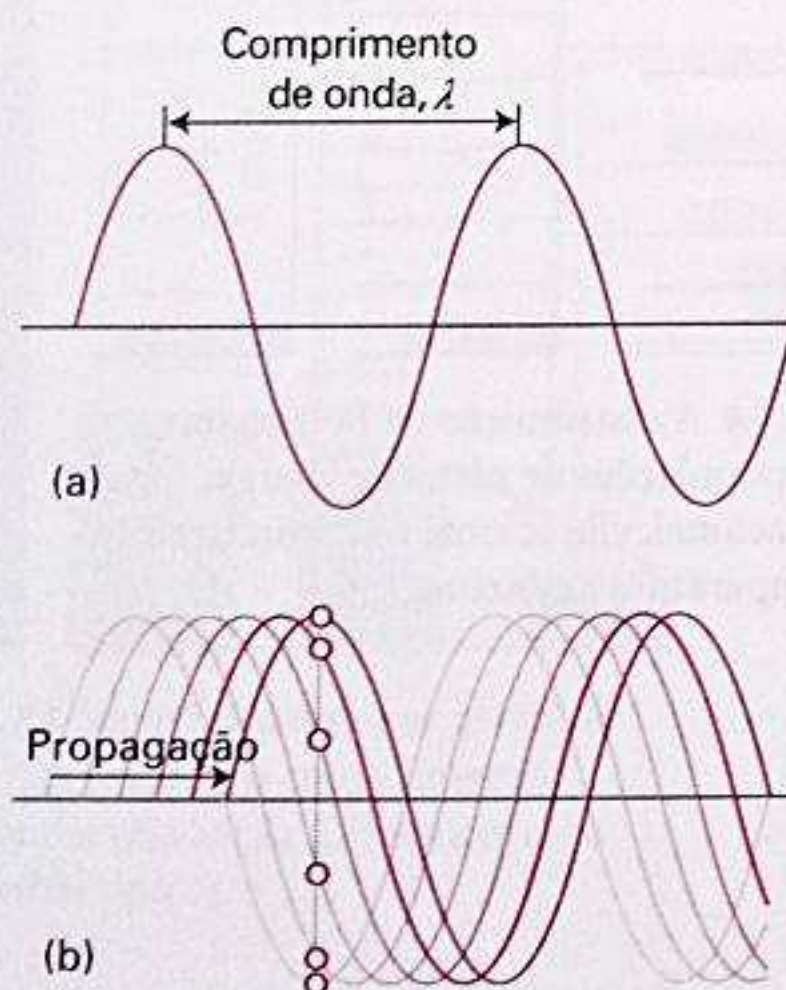



Fig. F.8 (a) O comprimento de onda, λ, de uma onda é a distância entre dois picos vizinhos. (b) A onda é vista deslocando-se para a direita a uma velocidade c. Em uma dada posição, a amplitude instantânea da onda varia ao longo de um ciclo completo (os seis pontos mostram metade de um ciclo) quando ela passa por um dado ponto. A frequência, v, é o número de ciclos que passam por um dado ponto no intervalo de um segundo. O comprimento de onda e a frequência estão relacionados por $\lambda v = c$.

(b) Equipartição

A distribuição de Boltzmann pode ser usada para calcular a energia média associada a cada modo de movimento de uma molécula (como veremos em detalhe nos Capítulos 15 e 16). Todavia, para certos modos de movimento (que, na prática, significam translação de qualquer molécula e rotação de todas, exceto das mais leves), esse cálculo pode ser realizado de forma mais simples mediante utilização do **teorema da equipartição**. Esse teorema (que é deduzido da distribuição de Boltzmann) estabelece que

> Em uma amostra a uma temperatura T, todas as contribuições quadráticas para a energia total têm o mesmo valor médio, isto é, $\frac{1}{2}kT$.

Teorema da equipartição

Uma 'contribuição quadrática' simplesmente significa uma contribuição que depende do quadrado da posição ou da velocidade (ou do momento). Por exemplo, uma vez que a energia cinética de um corpo de massa m, livre para se transladar em três dimensões, é $E_k = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$, existem três termos quadráticos. O teorema implica que a energia cinética média do movimento paralelo ao eixo x é a mesma que a energia cinética média do movimento paralelo ao eixo y e ao eixo z. Ou seja, em uma amostra normal (uma em completo equilíbrio térmico), a energia total é igualmente 'particionada' entre todos os modos disponíveis de movimento. Um modo de movimento não é especialmente rico em energia à custa de outro. Pelo fato de a contribuição média de cada modo ser $\frac{1}{2}kT$, a energia cinética média de uma molécula livre para se mover em três dimensões é $\frac{3}{2}kT$, uma vez que existem três contribuições quadráticas para a energia cinética.

Usaremos frequentemente o teorema da equipartição para avaliar rapidamente as propriedades moleculares e o resultado da competição entre os efeitos de ordenação das interações moleculares e desordenação do movimento térmico.

F.6 O campo eletromagnético

Pontos fundamentais A radiação eletromagnética é caracterizada por sua direção de propagação, comprimento de onda, frequência, número de onda e seu estado de polarização.

A luz é uma forma de radiação eletromagnética. Em física clássica, a radiação eletromagnética é interpretada em termos do **campo eletromagnético**, uma perturbação oscilatória elétrica e magnética que se espalha como uma onda harmônica pelo espaço vazio, o vácuo. A onda se propaga com uma velocidade constante, chamada de *velocidade da luz*, c, que vale aproximadamente 3×10^8 m s^{-1}. Como o seu nome sugere, um campo eletromagnético tem dois componentes: um **campo elétrico**, que atua sobre partículas carregadas (em repouso ou em movimento), e um **campo magnético**, que atua somente sobre as partículas carregadas em movimento. O campo eletromagnético é caracterizado por um **comprimento de onda**, λ (lambda), a distância entre os picos vizinhos da onda, e sua **frequência**, v (ni), o número de vezes em um dado intervalo de tempo em que seu deslocamento em um ponto fixo retorna ao seu valor original (Fig. F.8). A frequência é medida em *hertz*, onde 1 Hz = 1 s^{-1}. O comprimento de onda e a frequência de uma onda eletromagnética estão relacionados por

$$\lambda v = c \tag{F.12}$$

Assim, quanto menor o comprimento de onda, maior será a frequência. As características de uma onda também são descritas pelo **número de onda**, $\tilde{v}$ (ni til), da radiação, onde

$$\tilde{v} = \frac{v}{c} = \frac{1}{\lambda} \tag{F.13}$$

O número de onda pode ser interpretado como o número de comprimentos de onda completos em um determinado intervalo. Números de onda são normalmente expressos em centímetros recíprocos (cm^{-1}); assim, um número de onda de 5 cm^{-1} indica que há 5 comprimentos de onda completos em 1 cm. Um número de onda típico de luz visível é cerca de 15.000 cm^{-1}, que corresponde a 15.000 comprimentos de onda completos em cada centímetro. A classificação do campo eletromagnético, de acordo com sua frequência e comprimento de onda, é resumida na Fig. F.9.

A radiação eletromagnética é **plano-polarizada** se os campos elétrico e magnético oscilam, cada um deles, em um único plano (Fig. F.10). O plano de polarização pode estar orientado em qualquer direção em torno da direção de propagação. Um modo alternativo de polarização é a **polarização circular**, na qual os campos elétrico e magné-

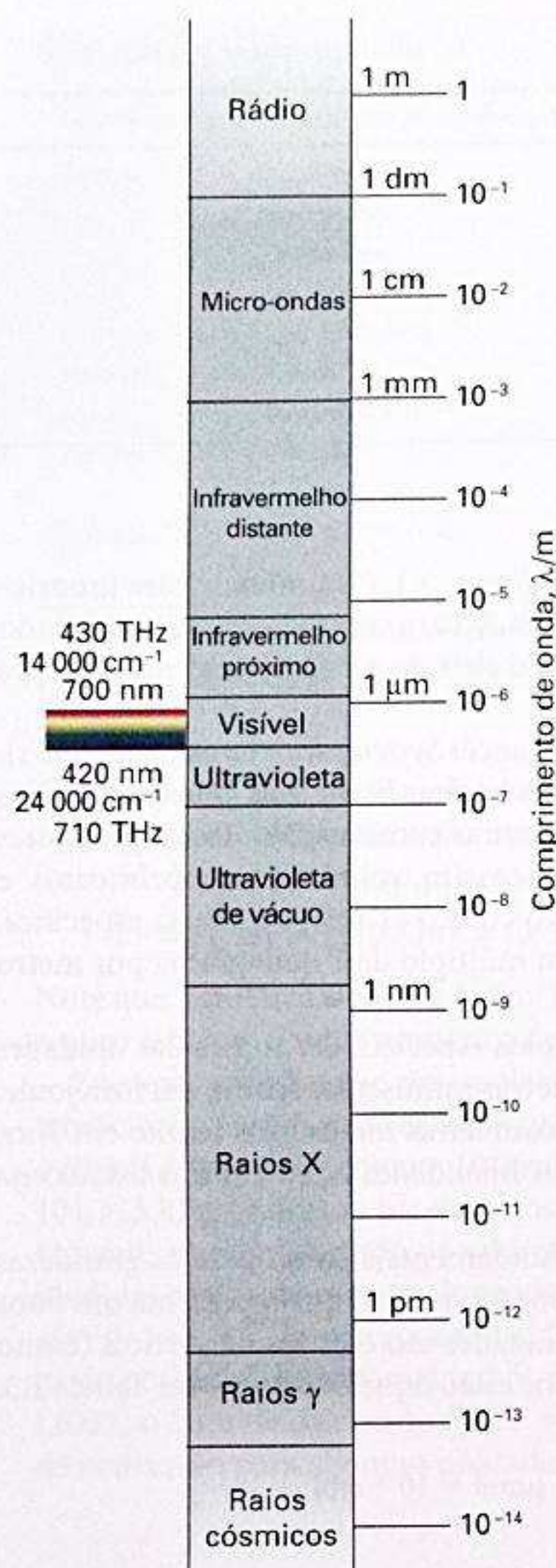



Fig. F.9 O espectro eletromagnético e sua classificação em regiões (os limites de cada região são aproximados).

Fig. F.10 A radiação eletromagnética consiste em campos elétrico e magnético perpendiculares à direção de propagação (neste caso, a direção x) e mutuamente perpendiculares um ao outro. A ilustração mostra uma onda plano-polarizada, com os campos elétrico e magnético oscilando nos planos xz e yz, respectivamente.

tico giram em torno da direção de propagação no sentido horário ou anti-horário, mas permanecem perpendiculares entre si.

De acordo com a teoria eletromagnética clássica, a intensidade da radiação eletromagnética é proporcional ao quadrado da amplitude da onda. Por exemplo, os detectores de radiação usados na espectroscopia são baseados na interação entre o campo elétrico da radiação incidente e o elemento usado como detector, de modo que as intensidades de luz detectadas são proporcionais ao quadrado das amplitudes das ondas.

Uma nota sobre a boa prática Você vai ouvir as pessoas falarem de 'uma frequência de tantos números de onda'. Esta afirmação está duplamente errada. Primeiro, frequência e número de onda são grandezas físicas distintas. Segundo, o número de onda é uma grandeza física e não uma unidade. As dimensões do número de onda são de 1/comprimento, e esses números de onda são expressos geralmente em centímetros recíprocos, cm^{-1}.

F.7 Unidades

Pontos fundamentais **(a) A medida de uma propriedade física é expressa como um produto de um valor numérico e uma unidade. (b) No Sistema Internacional de Unidades (SI), as unidades são formadas a partir de sete unidades básicas, e todas as outras grandezas podem ser expressas em termos dessas grandezas físicas e dadas em termos de unidades derivadas.**

A medida de uma propriedade física típica é expressa como

Propriedade física = valor numérico × unidade

Por exemplo, um comprimento (l) pode ser expresso como $l = 5{,}1$ m, se ele for 5,1 vezes maior que uma unidade definida de comprimento; no caso, 1 metro (1 m). Unidades são tratadas como grandezas algébricas e podem ser multiplicadas e divididas. Assim, o

Tabela F.1 As unidades fundamentais do SI

Grandeza física	Símbolo para a grandeza	Unidade básica
Comprimento	l	metro, m
Massa	m	quilograma, kg
Tempo	t	segundo, s
Corrente elétrica	I	ampère, A
Temperatura termodinâmica	T	kelvin, K
Quantidade de substância	n	mol, mol
Intensidade luminosa	I_v	candela, cd

mesmo comprimento poderia ser expresso como l/m = 5,1. Os símbolos para propriedades físicas são sempre em itálico (inclinado; assim, *V* para volume, e não V), incluindo os símbolos gregos (assim, μ para momento dipolo elétrico, e não μ), mas nem sempre esses tipos de caracteres estão disponíveis.

No **Sistema Internacional** de unidades (SI, do francês *Système International d'Unités*), as unidades são formadas a partir de sete **unidades básicas** listadas na Tabela F.1. Todas as outras grandezas físicas podem ser expressas como combinações dessas grandezas físicas e dadas em termos de **unidades derivadas**. Assim, volume é (comprimento)³ e pode ser expresso como um múltiplo de 1 metro cúbico (1 m³), e a massa específica, que é massa/volume, pode ser expressa como um múltiplo de 1 quilograma por metro cúbico (1 kg m^{-3}).

Várias unidades derivadas têm nomes e símbolos especiais. Os nomes das unidades derivadas de nomes de pessoas são escritos com letras minúsculas (como em torr, joule, pascal e kelvin), mas seus símbolos são escritos com letras maiúsculas (como em Torr, J, Pa e K). Entre as mais importantes para nossas finalidades estão aquelas listadas na Tabela F.2.

Em todos os casos (tanto para as grandezas fundamentais como para as grandezas derivadas), as unidades podem ser modificadas por um prefixo que representa um fator de uma potência de 10. Os prefixos gregos de unidades são escritos na vertical (como em μm e não μm). Entre os prefixos mais comuns estão aqueles listados na Tabela F.3. Exemplos do uso desses prefixos são

$$1\ \text{nm} = 10^{-9}\ \text{m} \qquad 1\ \text{ps} = 10^{-12}\ \text{s} \qquad 1\ \mu\text{mol} = 10^{-6}\ \text{mol}$$

Tabela F.2 Algumas unidades derivadas

Grandeza física	Unidade derivada*	Nome da unidade derivada
Força	1 kg m s^{-2}	newton, N
Pressão	1 kg m^{-1} s^{-2} 1 N m^{-2}	pascal, Pa
Energia	1 kg m² s^{-2} 1 N m 1 Pa m³	joule, J
Potência	1 kg m² s^{-3} 1 J s^{-1}	watt, W

*Definições equivalentes em termos de unidades derivadas são dadas após a definição em termos das unidades fundamentais.

Tabela F.3 Prefixos comuns do SI

Prefixo	y	z	a	f	p	n	μ	m	c	d
Nome	yocto	zepto	atto	femto	pico	nano	micro	mili	centi	deci
Fator	10^{-24}	10^{-21}	10^{-18}	10^{-15}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
Prefixo	da	h	k	M	G	T	P	E	Z	Y
Nome	deca	hecto	quilo	mega	giga	tera	peta	exa	zeta	yota
Fator	10	10^{2}	10^{3}	10^{6}	10^{9}	10^{12}	10^{15}	10^{18}	10^{21}	10^{24}

Tabela F.4 Algumas unidades comuns

Grandeza física	Nome da unidade	Símbolo para a unidade	Valor*
Tempo	minuto	min	60 s
	hora	h	3600 s
	dia	d	86 400 s
	ano	a	31 556 952 s
Comprimento	ångstrom	Å	10^{-10} m
Volume	litro	L, l	1 dm^3
Massa	tonelada	t	10^3 kg
Pressão	bar	bar	10^5 Pa
	atmosfera	atm	101,325 kPa
Energia	elétron-volt	eV	$1{,}602\,176\,53 \times 10^{-19}$ J
			96,485 31 kJ mol^{-1}

*Todos os valores na coluna final são exatos, exceto na definição de 1 eV, que depende do valor medido de *e*, e o ano, que não é uma constante e depende de uma série de suposições astronômicas.

O quilograma (kg) é anômalo: embora ele seja uma unidade fundamental, é interpretado como 10^3 g, e prefixos são associados ao grama (como em mg = 10^{-3} g). Potências de unidades se aplicam ao prefixo assim como à unidade que eles modificam:

$$1\ \text{cm}^3 = 1\ (\text{cm})^3 = 1\ (10^{-2}\ \text{m})^3 = 10^{-6}\ \text{m}^3$$

Note que 1 cm^3 não significa 1 $c(m^3)$. Ao realizar cálculos numéricos, geralmente é mais seguro escrever o valor numérico de uma variável como potências de 10.

Existem unidades que são amplamente utilizadas, mas não fazem parte do Sistema Internacional. Algumas são exatamente iguais a múltiplos de unidades do SI. Essas incluem o *litro* (L), que é exatamente 10^3 cm^3 (ou 1 dm^3), e a *atmosfera* (atm), que é exatamente 101,325 kPa. Outras se baseiam nos valores de constantes fundamentais e, consequentemente, mudam quando os valores das constantes fundamentais são modificadas por medidas mais exatas ou mais precisas. Desse modo, o tamanho da unidade de energia *elétron-volt* (eV), a energia adquirida por um elétron que é acelerado por uma diferença de potencial de exatamente 1 V, depende do valor da carga do elétron, e atualmente (2008) o fator de conversão é 1 eV = $1{,}602\,177 \times 10^{-19}$ J. A Tabela F.4 fornece os fatores de conversão para algumas unidades úteis.

Exercícios

F.1 Átomos

F1.1(a) Resuma o modelo nuclear do átomo.

F1.1(b) Defina os termos número atômico, número de núcleons, número de massa.

F1.2(a) Escreva a configuração eletrônica típica do estado fundamental de um elemento do (a) Grupo 2, (b) Grupo 7, (c) Grupo 15 da tabela periódica.

F1.2(b) Escreva a configuração eletrônica típica do estado fundamental de um elemento do (a) Grupo 3, (b) Grupo 5, (c) Grupo 13 da tabela periódica.

F1.3(a) Identifique os números de oxidação dos elementos no (a) $MgCl_2$, (b) FeO, (c) Hg_2Cl_2.

F1.3(b) Identifique os números de oxidação dos elementos no (a) CaH_2, (b) CaC_2, (c) LiN_3.

F1.4(a) Onde são encontrados, na tabela periódica, os metais e os não metais?

F1.4(b) Onde são encontrados, na tabela periódica, os metais de transição, os lantanoides e os actinoides?

F.2 Moléculas

F2.1(a) Resuma o que se entende por uma ligação simples e por uma ligação múltipla.

F2.1(b) Identifique uma molécula com (a) um, (b) dois, (c) três pares isolados de elétrons no átomo central.

F2.2(a) Desenhe as estruturas (de pontos) de Lewis do (a) SO_3^{2-}, (b) XeF_4, (c) P_4.

F2.2(b) Desenhe as estruturais (de pontos) de Lewis de (a) O_3, (b) ClF_3^+, (c) N_3^-.

F2.3(a) Resuma os conceitos principais da teoria RPECV para a forma das moléculas.

F2.3(b) Identifique quatro compostos hipervalentes.

F2.4(a) Use a teoria RPECV para prever as estruturas do (a) PCl_3, (b) PCl_5, (c) XeF_2, (d) XeF_4.

F2.4(b) Use a teoria RPECV para prever as estruturas do (a) H_2O_2, (b) FSO_3^-, (c) KrF_2, (d) PCl_4^+.

F2.5(a) Identifique as polaridades (indicando as cargas parciais $\delta+$ e $\delta-$) das ligações (a) C–Cl, (b) P–H, (c) N–O.

F2.5 (b) Identifique as polaridades (indicando as cargas parciais $\delta+$ e $\delta-$) das ligações (a) C–H, (b) P–S, (c) N–Cl.

F2.6(a) Indique quais das seguintes moléculas você espera que sejam polares ou apolares: (a) CO_2, (b) SO_2, (c) N_2O, (d) SF_4.

F2.6(b) Indique quais das seguintes moléculas você espera que sejam polares ou apolares: (a) O_3, (b) XeF_2, (c) NO_2, (d) C_6H_{14}.

F2.7(a) Disponha as moléculas do Exercício F2.6a em ordem crescente de momento de dipolo.

F2.7(b) Disponha as moléculas do Exercício F2.6b em ordem crescente de momento de dipolo.

F.3 Matéria

F3.1(a) Compare e contraponha as propriedades dos estados sólido, líquido e gasoso da matéria.

F3.1(b) Compare e contraponha as propriedades dos estados condensados e gasosos da matéria.

F3.2(a) Classifique as seguintes propriedades como extensiva ou intensiva: (a) massa, (b) massa específica, (c) temperatura, (d) densidade numérica.

F3.2(b) Classifique as seguintes propriedades como extensiva ou intensiva: (a) pressão, (b) capacidade calorífica específica, (c) peso, (d) molalidade.

F3.3(a) Calcule (a) o número de mols de C_2H_5OH e (b) o número de moléculas presentes em 25,0 g de etanol.

F3.3(b) Calcule (a) o número de mols de $C_6H_{12}O_6$ e (b) o número de moléculas presentes em 5,0 g de glicose.

F3.4(a) Expresse a pressão de 1,45 atm em (a) pascal, (b) bar.

F3.4(b) Expresse a pressão de 222 atm em (a) pascal, (b) bar.

F3.5(a) Converta a temperatura do sangue, 37,0°C, para a escala Kelvin.

F3.5(b) Converta o ponto de ebulição do oxigênio, 90,18 K, para a escala Celsius.

F3.6(a) A Eq. F.2 é uma relação entre as escalas Kelvin e Celsius. Encontre a equação correspondente relacionando as escalas Fahrenheit e Celsius e use-a para expressar o ponto de ebulição do etanol (78,5°C) em graus Fahrenheit.

F3.6(b) A escala Rankine é uma versão da escala de temperatura termodinâmica, em que os graus (°R) têm o mesmo tamanho que os graus Fahrenheit. Deduza uma expressão relacionando as escalas Rankine e Kelvin e expresse o ponto de congelamento da água em graus Rankine.

F3.7(a) Uma amostra de hidrogênio tem uma pressão de 110 kPa, na temperatura de 20,0°C. Que pressão ela terá na temperatura de 7,0°C?

F3.7(b) Uma amostra de 325 mg de neônio ocupa um volume de 2,00 dm^3 a 20,0°C. Use a lei dos gases ideais para calcular a pressão do gás.

F.4 Energia

F4.1(a) Defina energia e trabalho.

F4.1(b) Faça a distinção entre energias cinética e potencial.

F4.2(a) Considere uma região da atmosfera de volume igual a 25 dm^3 que contém 1,0 mol de moléculas a 20°C. Considere que a massa molar média das moléculas é de 29 g mol^{-1} e que sua velocidade média é de 400 m s^{-1}. Calcule a energia armazenada como energia cinética neste volume de ar.

F4.2(b) Calcule a energia mínima que um pássaro de 25 g deve "gastar" para atingir uma altura de 50 m.

F4.3(a) A energia potencial de uma carga Q_1 na presença de outra carga Q_2 pode ser expressa em termos do *potencial coulombiano*, ϕ (fi):

$$V = Q_1\phi \qquad \phi = \frac{Q_2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

As unidades do potencial são J C^{-1}, de forma que, quando ϕ é multiplicado pela carga em coulombs, o resultado é dado em joules. A combinação joules por Coulomb ocorre frequentemente e é chamada volt (V), com 1 V = 1 J C^{-1}. Calcule o potencial coulombiano devido aos núcleos em um ponto em uma molécula de LiH localizada a 200 pm do núcleo de Li e 150 pm do núcleo de H.

F4.3(b) Represente graficamente o potencial coulombiano devido aos núcleos em um ponto em um par iônico Na^+Cl^- localizado na linha a meia distância entre os núcleos (a separação nuclear é de 283 pm) à medida que o ponto vem do infinito e termina no ponto médio entre os núcleos.

F.5 Relação entre propriedades moleculares e macroscópicas

F5.1(a) O que significa quantização de energia?

F5.1(b) Em que circunstâncias os efeitos da quantização são mais importantes para sistemas microscópicos?

F5.2(a) A unidade 1 elétron-volt (1 eV) é a energia adquirida por um elétron quando se move sob uma diferença de potencial de 1 V. Suponha que a diferença de energia entre dois estados seja de 1,0 eV. Qual é a razão entre suas populações a (a) 300 K, (b) 3000 K?

F5.2(b) Suponha que a diferença de energia entre dois estados seja de 1,0 eV. O que pode ser dito sobre suas populações quando $T = 0$ e quando a temperatura é infinita?

F5.3(a) Quais são as hipóteses da teoria cinética molecular?

F5.3(b) Quais são as principais características da distribuição de velocidades de Maxwell?

F5.4(a) Sugira uma razão pela qual a maioria das moléculas sobrevive por longos períodos em temperatura ambiente.

F5.4(b) Sugira uma razão pela qual as velocidades das reações químicas geralmente aumentam com a temperatura.

F5.5(a) Calcule as velocidades médias relativas das moléculas de N_2 no ar a 0°C e a 40°C.

F5.5(b) Calcule as velocidades médias relativas das moléculas de CO_2 no ar a 20°C e a 30°C.

F5.6(a) Use o teorema da equipartição para calcular a contribuição do movimento translacional para a energia total de 5,0 g de argônio a 25°C.

F5.6(b) Use o teorema da equipartição para calcular a contribuição do movimento translacional à energia total de 10,0 g de hélio a 30°C.

F5.7(a) Use o teorema da equipartição para calcular a contribuição para a energia total de 10,0 g de (a) dióxido de carbono, (b) metano a 20°C; leve em consideração os movimentos de translação e rotação, mas não o de vibração.

F5.7(b) Use o teorema da equipartição para calcular a contribuição para a energia total de 10,0 g de chumbo a 20°C; leve em consideração as vibrações dos átomos.

F.6 O campo eletromagnético

F6.1(a) Expresse o comprimento de onda de 230 nm como uma frequência.

F6.1(b) Expresse o comprimento de onda de 720 nm como uma frequência.

F6.2(a) Expresse a frequência de 560 THz como um número de onda.

F6.2(b) Expresse a frequência de 160 MHz como um número de onda.

F6.3(a) Uma estação de rádio transmite em uma frequência de 91,7 MHz. (a) Qual é o comprimento de onda? (b) Qual é o número de onda da radiação?

F6.3(b) Uma técnica espectroscópica usa um comprimento de onda de 3 cm. (a) Qual é o número de onda? (b) Qual é a frequência da radiação?

F.7 Unidades

F7.1(a) Expresse o volume de 1,45 cm^3 em metros cúbicos.

F7.1(b) Expresse o volume de 1,45 dm^3 em centímetros cúbicos.

F7.2(a) Expresse a massa específica de 11,2 g cm^{-3} em quilogramas por metro cúbico.

F7.2(b) Expresse a massa específica de 1,12 g dm^{-3} em quilogramas por metro cúbico.

F7.3(a) Expresse pascal dividido por joule em unidades básicas.

F7.3(b) Expresse $(\text{joule})^2$ dividido por $(\text{newton})^3$ em unidades básicas.

F7.4(a) A expressão kT/hc aparece algumas vezes em físico-química. Avalie essa expressão a 298 K em centímetros recíprocos (cm^{-1}).

F7.4(b) A expressão kT/e aparece algumas vezes em físico-química. Avalie essa expressão a 298 K em milielétrons-volts (meV).

F7.5(a) Dado que R = 8,3144 J K^{-1} mol^{-1}, expresse R em decímetro cúbico × atmosfera por kelvin por mol.

F7.5(b) Dado que R = 8,3144 J K^{-1} mol^{-1}, expresse R em centímetro cúbico × pascal por kelvin por mol.

F7.6(a) Converta 1 dm^3 atm em joules.

F7.6(b) Converta 1 J em atmosfera litro.

F7.7(a) Determine as unidades do SI de $e^2/\varepsilon_0 r^2$. Expresse-as em (a) unidades fundamentais, (b) unidades contendo newtons.

F7.7(b) Determine as unidades do SI de $\mu_B^2/\mu_0 r^3$, em que μ_B é o magnéton de Bohr ($\mu_B = e\hbar/2m_e$) e μ_0 é a permeabilidade no vácuo (veja na contracapa da frente deste livro). Expresse-as em (a) unidades fundamentais, (b) unidades contendo joules.

PARTE 1 Equilíbrio

A Parte 1 do texto desenvolve os conceitos necessários para a discussão do equilíbrio em química. O equilíbrio envolve as transformações físicas, como a fusão e a vaporização, e as transformações químicas, incluindo a eletroquímica. A discussão é feita em relação à termodinâmica, particularmente em termos da entalpia e da entropia. Veremos que é possível obter uma visão unificada do equilíbrio e da direção espontânea de uma transformação em termos dos potenciais químicos das substâncias. Os capítulos da Parte 1 consideram as propriedades macroscópicas da matéria; os da Parte 2 irão mostrar como essas propriedades surgem do comportamento de átomos individuais.

As propriedades dos gases

1

Este capítulo estabelece as propriedades dos gases que serão usadas ao longo do texto. Principia por uma descrição idealizada de um gás, a do gás perfeito (ideal), e mostra como a respectiva equação de estado pode ser obtida experimentalmente. Depois veremos como as propriedades dos gases reais diferem das do gás perfeito, e construiremos uma equação de estado aproximada que descreve suas propriedades.

O estado mais simples da matéria é um **gás**, uma forma da matéria que ocupa o volume total de qualquer recipiente que a contenha. Inicialmente consideramos somente os gases puros e a seguir veremos que as mesmas ideias e equações se aplicam também para misturas de gases.

O gás perfeito

Veremos que é conveniente imaginar um gás como um conjunto de moléculas (ou átomos) em movimento permanente e aleatório, com velocidades médias que aumentam quando a temperatura se eleva. Um gás difere de um líquido pelo fato de ter as suas moléculas muito separadas umas das outras, exceto durante as colisões, e que se movem em trajetórias que são muito pouco perturbadas pelas forças intermoleculares.

1.1 Os estados dos gases

Pontos fundamentais **Cada substância é descrita por uma equação de estado. (a) A pressão, força por área, fornece um critério de equilíbrio mecânico para sistemas livres mudarem seu volume. (b) A pressão é medida com um barômetro. (c) Através da Lei Zero da termodinâmica, a temperatura fornece um critério para o equilíbrio térmico.**

O **estado físico** de uma amostra de uma substância, sua condição física, é definido por suas propriedades físicas. Duas amostras de uma substância que têm as mesmas propriedades físicas estão no mesmo estado. O estado de um gás puro, por exemplo, fica definido pelos valores do volume que ele ocupa, V, da quantidade de substância (número de mols), n, da pressão, p, e da temperatura T. No entanto, verificou-se experimentalmente que basta especificar três dessas variáveis para que a quarta seja fixada. Ou seja, é um fato experimental que cada substância é descrita por uma **equação de estado**, uma equação que estabelece uma relação entre essas quatro variáveis.

A forma geral de uma equação de estado é

$$p = f(T,V,n) \qquad (1.1)$$

Forma geral de uma equação de estado

Esta equação mostra que, se forem conhecidos os valores de n, T e V para uma certa substância, então sua pressão tem um valor definido. Cada substância é descrita por sua equação de estado específica, mas somente em alguns poucos casos particulares sabemos a forma explícita dessa equação. Um exemplo importante é a equação de estado de um 'gás perfeito', que tem a forma $p = nRT/V$, em que R é uma constante (Seção F.3). Boa parte do restante deste capítulo será dedicada ao exame da origem e das aplicações desta equação de estado.

(a) Pressão

A pressão é definida como força dividida pela área sobre a qual a força é aplicada.

$$p = \frac{F}{A}$$ Definição de pressão [1.2]

Ou seja, quanto maior for a força que atua sobre uma área, maior será a pressão. A origem da força exercida por um gás é a sequência incessante de colisões das moléculas com as paredes do recipiente. As colisões são tão numerosas que elas exercem uma força efetivamente constante que se manifesta como uma pressão constante. A unidade do SI de pressão, o *pascal* (Pa, 1 Pa = 1 N m^{-2}), foi apresentada na Seção F.7. Como foi visto, muitas outras unidades de pressão ainda são bastante usadas (Tabela 1.1). A pressão de 1 bar é a **pressão padrão** para registrar os valores dos dados; iremos representá-la por p°.

Exercício proposto 1.1 Calcule a pressão (em pascals e atmosferas) exercida por uma massa de 1,0 kg que pressiona a superfície da Terra através de um alfinete cuja área é de 1,0 × 10^{-2} mm^2. *Sugestão*: A força exercida por uma massa m sobre a superfície da Terra devido à gravidade é mg, em que g é a aceleração da gravidade (veja na contracapa da frente deste livro o seu valor padrão). [0,98 GPa, 9,7 × 10^3 atm]

Fig. 1.1 Quando uma região de pressão elevada está separada de outra região de pressão baixa por uma parede móvel, a parede é empurrada de uma região para outra, como em (a) ou (c). Entretanto, se as duas pressões forem idênticas, a parede não se deslocará (b). Esta última condição é a de equilíbrio mecânico entre as duas regiões.

Se dois gases estiverem em recipientes separados tendo uma parede móvel comum (um 'pistão', Fig. 1.1), o gás com a pressão mais alta tenderá a comprimir o gás (ou seja, reduzir o volume do gás) com a pressão mais baixa. A pressão do gás que tem maior pressão diminuirá à medida que ele se expande, e a do outro gás aumentará à medida que ele é comprimido. Os dois atingirão um estado em que as duas pressões são iguais e não há mais tendência de a parede móvel se deslocar. Esta igualdade entre as pressões que são exercidas sobre as duas faces da parede móvel corresponde a um estado de **equilíbrio mecânico** entre os dois gases. A pressão de um gás é, portanto, uma indicação da condição de ele estar em equilíbrio mecânico com outro gás, estando os dois gases separados por uma parede móvel.

(b) A medida da pressão

A pressão exercida pela atmosfera é medida com um **barômetro**. A versão original do barômetro (que foi inventado por Torricelli, discípulo de Galileu) era a de um tubo cheio de mercúrio, selado em uma extremidade. Quando a coluna de mercúrio está em equilíbrio mecânico com a atmosfera, a pressão na base da coluna é igual à pressão exercida pela atmosfera. Logo, a altura da coluna de mercúrio é proporcional à pressão externa.

Exemplo 1.1 *Cálculo da pressão exercida por uma coluna de líquido*

Obtenha uma equação para a pressão na base de uma coluna de líquido de massa específica ρ (rô) e altura h na superfície da Terra. A pressão exercida pela coluna do líquido é comumente chamada de 'pressão hidrostática'.

Método Use a definição de pressão na Eq. 1.2 com $F = mg$. Para calcular F precisamos conhecer a massa m da coluna de líquido, que é igual ao produto da sua massa específica, ρ, pelo seu volume, V: $m = \rho V$. Assim, a primeira etapa consiste em calcular o volume de uma coluna cilíndrica de líquido.

Tabela 1.1 Unidades de pressão

Nome	Símbolo	Valor
pascal	1 Pa	1 N m^{-2}, 1 kg m^{-1} s^{-2}
bar	1 bar	10^5 Pa
atmosfera	1 atm	101,325 kPa
torr	1 Torr	(101 325/760) Pa = 133,32 . . . Pa
milímetro de mercúrio	1 mmHg	133,322 . . . Pa
libra por polegada quadrada	1 psi	6,894 757 . . . kPa

Resposta Dado que A é a área da seção reta da coluna, então o seu volume é Ah e a sua massa é $m = \rho Ah$. A força que a coluna com esta massa exerce na sua base é

$$F = mg = \rho Ahg$$

A pressão na base da coluna é, portanto,

$$p = \frac{F}{A} = \frac{\rho Agh}{A} = \rho gh \qquad \text{Pressão hidrostática} \qquad (1.3)$$

Observe que a pressão hidrostática é independente da forma e da área da seção reta da coluna. A massa da coluna de uma dada altura aumenta com a área, mas a pressão diminui com a área sobre a qual se exerce a força, e as duas influências se cancelam.

Exercício proposto 1.2 Obtenha uma expressão para a pressão na base de uma coluna de líquido de comprimento l que faz um ângulo θ (teta) com a vertical (1).
[$p = \rho gl \cos\theta$]

1

A pressão de uma amostra de gás dentro de um recipiente é medida através de um sensor (transdutor) elétrico de pressão (*pressure gauge*), que é um dispositivo com propriedades elétricas que dependem da pressão. Por exemplo, um *sensor elétrico de pressão do tipo Bayard-Alpert* é baseado na ionização das moléculas presentes no gás, e a corrente elétrica resultante devido aos íons é interpretada em termos da pressão. Em um *manômetro de pressão capacitivo* (*capacitance manometer*), o deslocamento de um diafragma em relação a um eletrodo fixo é monitorado através do seu efeito sobre a capacitância desse arranjo. Certos semicondutores também respondem à pressão e são usados como transdutores em medidores de pressão de estado sólido.

(c) Temperatura

O conceito de temperatura provém de observações que mostram ser possível uma alteração do estado físico de uma amostra (por exemplo, uma alteração de volume) quando dois corpos estão em contato um com o outro (por exemplo, quando se mergulha um bastão de metal ao rubro em água). Mais tarde (Seção 2.1), veremos que a mudança de estado pode ser interpretada como o resultado de um fluxo de energia, na forma de calor, de um corpo para o outro. A **temperatura**, T, é a propriedade que indica o sentido do fluxo de energia através de uma parede rígida e termicamente condutora. Se a energia passa de A para B quando os dois corpos (A e B) estão em contato, dizemos que a temperatura de A é mais elevada do que a de B (Fig. 1.2).

Fig. 1.2 Energia flui, na forma de calor, da região de temperatura mais elevada para a de temperatura mais baixa se as duas regiões estão em contato através de uma parede diatérmica, como em (a) e (c). Entretanto, se as duas regiões têm temperaturas iguais, não há transferência de energia na forma de calor, mesmo estando as duas regiões separadas por uma parede diatérmica (b). Esta última condição corresponde ao equilíbrio térmico entre as duas regiões.

É conveniente fazer a distinção entre dois tipos de fronteira que podem separar dois corpos. Uma fronteira é **diatérmica** (termicamente condutora; 'dia' é uma palavra grega para 'através') se uma mudança de estado é observada quando dois corpos com temperaturas diferentes são postos em contato. Um recipiente de metal, por exemplo, tem paredes diatérmicas. A fronteira é **adiabática** (termicamente isolante) se não há nenhuma mudança de estado, mesmo que os dois corpos tenham temperaturas diferentes. Uma garrafa térmica é uma aproximação de um recipiente adiabático.

A temperatura é a propriedade que indica se dois corpos estariam em 'equilíbrio térmico' se eles fossem postos em contato através de uma fronteira diatérmica. O **equilíbrio térmico** é atingido se não ocorre nenhuma mudança de estado quando dois corpos A e B estão em contato através de uma fronteira diatérmica. Imaginemos que um corpo A (por exemplo, um bloco de ferro) está em equilíbrio térmico com um corpo B (um bloco de cobre) e que B esteja em equilíbrio térmico com um outro corpo C (um vaso com água). Verifica-se experimentalmente que A e C também estão em equilíbrio térmico quando eles são postos em contato (Fig. 1.3). Esta observação é resumida pela **Lei Zero da termodinâmica**:

> Se A está em equilíbrio térmico com B e se B está em equilíbrio térmico com C, então C também está em equilíbrio térmico com A. — Lei Zero da termodinâmica

Fig. 1.3 A experiência resumida pela Lei Zero da termodinâmica é que, se um corpo A está em equilíbrio térmico com B e se B está em equilíbrio térmico com C, então C está em equilíbrio térmico com A.

A Lei Zero justifica o conceito de temperatura e o uso de **termômetros** como instrumentos de medida da temperatura. Imaginemos que B seja um capilar de vidro contendo um líquido, por exemplo, mercúrio, que se expande acentuadamente quando a temperatura aumenta. Então, quando A estiver em contato com B, a coluna de mercúrio em B terá um certo comprimento. De acordo com a Lei Zero da termodinâmica, se a coluna de mercúrio em B tiver este mesmo comprimento quando o capilar estiver em contato

com outro corpo C, podemos prever que não haverá mudança de estado em A ou em C quando os dois estiverem em contato térmico. Além disso, podemos usar o comprimento da coluna de mercúrio como medida das temperaturas de A e de C.

Nos primórdios da termometria (e ainda na prática de laboratório dos dias de hoje), as temperaturas foram relacionadas ao comprimento de uma coluna de líquido, e a diferença de comprimento quando o termômetro estava primeiro em contato com gelo derretendo e depois com água fervendo foi dividida em 100 partes iguais chamadas de 'graus', o menor ponto sendo denominado zero. Este procedimento deu origem à **escala Celsius** de temperatura. Neste livro, as temperaturas na escala Celsius são simbolizadas por θ e expressas em *graus Celsius* (°C). Entretanto, como líquidos diferentes expandem-se de maneiras diferentes, e nem sempre se expandem uniformemente sobre uma determinada faixa de temperatura, os termômetros construídos a partir de materiais diferentes mostram valores numéricos diferentes da temperatura medida entre os respectivos pontos fixos. A pressão de um gás, porém, pode ser usada para construir uma **escala de temperatura do gás perfeito** que é independente da natureza do gás. A escala do gás perfeito é idêntica à **escala de temperatura termodinâmica**, que veremos na Seção 3.2d, e por isso vamos adotar desde logo esta denominação para evitar complicações de nomenclatura. Na escala de temperatura termodinâmica, as temperaturas são simbolizadas por T e normalmente dadas em *kelvins* (K; não °K). As escalas de temperatura termodinâmica e Celsius estão relacionadas pela expressão exata

$$T/\mathrm{K} = \theta/^{\circ}\mathrm{C} + 273{,}15 \qquad (1.4)$$

Definição da escala Celsius

Esta expressão é a definição atual da escala Celsius em termos da escala Kelvin, mais fundamental. De acordo com esta expressão, a diferença de temperatura de 1°C é equivalente à diferença de 1 K.

Uma nota sobre a boa prática
Escrevemos $T = 0$, não $T = 0$ K, para a temperatura zero na escala de temperatura termodinâmica. Esta escala é absoluta, e a menor temperatura é 0 independentemente do tamanho das divisões da escala (assim como escrevemos $p = 0$ para a pressão zero, independente da unidade que adotamos, como, por exemplo, bar ou pascal). Entretanto, escrevemos 0°C porque a escala Celsius não é absoluta.

• Uma breve ilustração

Para exprimir 25,00°C como uma temperatura em kelvins, usamos a Eq. 1.4 para escrever

$$T/\mathrm{K} = (25{,}00^{\circ}\mathrm{C})/^{\circ}\mathrm{C} + 273{,}15 = 25{,}00 + 273{,}15 = 298{,}15$$

Observe como as unidades (neste caso, °C) se cancelam como se fossem números. Este é o procedimento chamado 'análise dimensional', em que uma grandeza física qualquer (como, por exemplo, a temperatura) é o produto de um número (25,00) por uma unidade (1°C) (ver Seção F.7). A multiplicação de ambos os lados pela unidade K dá $T = 298{,}15$ K •

Uma nota sobre a boa prática Quando as unidades necessitam ser especificadas em uma equação, o procedimento adequado, que evita qualquer ambiguidade, é escrever (grandeza física)/unidade, que produz um número adimensional, assim como (25,00°C)/°C = 25,00 nesta *breve ilustração*. As unidades podem ser multiplicadas e canceladas semelhantemente aos números.

1.2 As leis dos gases

Pontos fundamentais **(a) A lei do gás perfeito, uma lei limite válida no limite de pressão nula, resume as leis de Boyle, de Charles e o princípio de Avogadro. (b) A teoria cinética dos gases, pela qual as moléculas estão em incessante movimento aleatório, fornece um modelo que explica as leis dos gases e uma relação entre a velocidade média e a temperatura. (c) Uma mistura de gases perfeitos se comporta como um único gás perfeito; cada um de seus componentes contribui com sua pressão parcial para a pressão total.**

A equação de estado de um gás em baixa pressão foi estabelecida pela combinação de várias leis empíricas.

(a) A lei do gás perfeito

Admitimos que as seguintes leis dos gases são conhecidas:

Lei de Boyle: pV = constante, a n, T constantes (1.5)°

Lei de Charles: V = constante × T, a n, p constantes (1.6a)°

p = constante × T, a n, V constantes (1.6b)°

Princípio de Avogadro: V = constante × n, a p, T constantes (1.7)°

Um breve comentário
O princípio de Avogadro deve ser considerado como um princípio e não como uma lei (uma compilação de resultados experimentais), pois ele depende da validade de um modelo; neste caso, da existência de moléculas. Embora atualmente não existam dúvidas a respeito da existência de moléculas, ele ainda é mais um princípio baseado em um modelo do que uma lei.

As leis de Boyle e de Charles são exemplos de uma **lei limite**, uma lei que só é válida estritamente em um determinado limite, neste caso $p \rightarrow 0$. As equações que são válidas neste limite serão identificadas por um ° sobre o número da equação, como se fez nestas equações. O princípio de Avogadro é normalmente expresso na forma 'volumes iguais de gases diferentes nas mesmas condições de temperatura e pressão contêm o mesmo número de moléculas'. Nesta forma, ele se torna mais verdadeiro à medida que $p \rightarrow 0$.

Fig. 1.4 A dependência entre a pressão e o volume de uma quantidade constante de gás perfeito, em diferentes temperaturas. Cada curva é uma hipérbole (pV = constante) e é chamada de isoterma.

InterAtividade Explore como a pressão de 1,5 mol de $CO_2(g)$ varia com o volume quando ele é comprimido a (a) 273 K, (b) 373 K de 30 dm^3 a 15 dm^3.

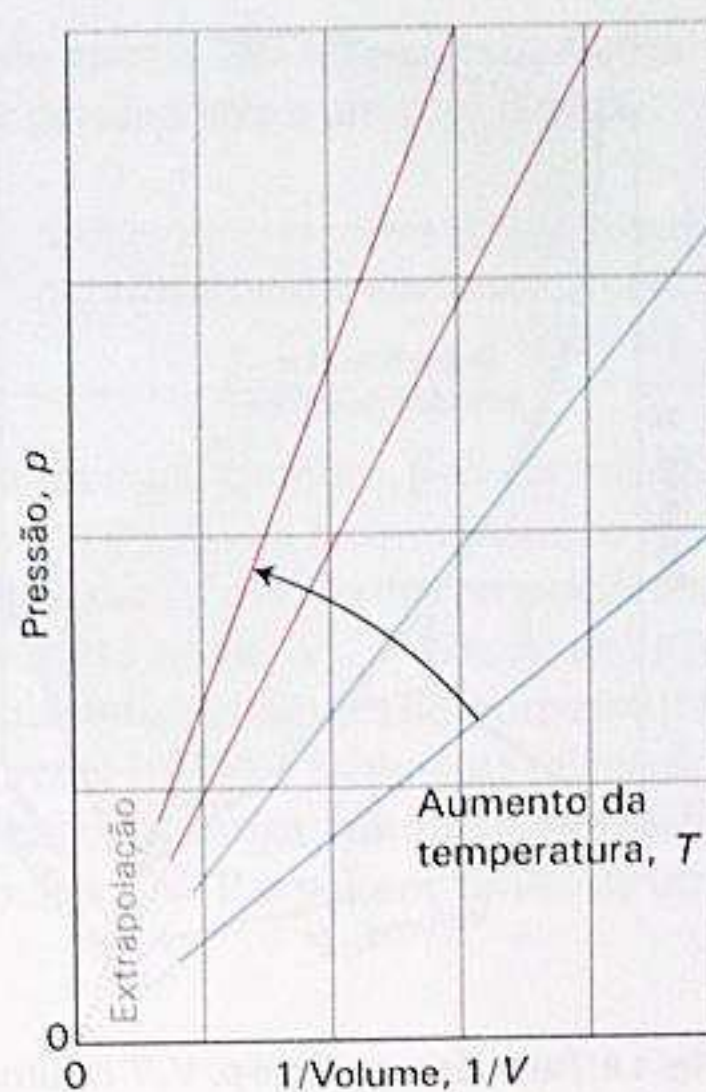



Fig. 1.5 Obtêm-se retas quando se representa a pressão contra $1/V$ a temperatura constante.

InterAtividade Repita a *InterAtividade 1.4*, mas agora faça o gráfico dos dados na forma de p contra $1/V$.

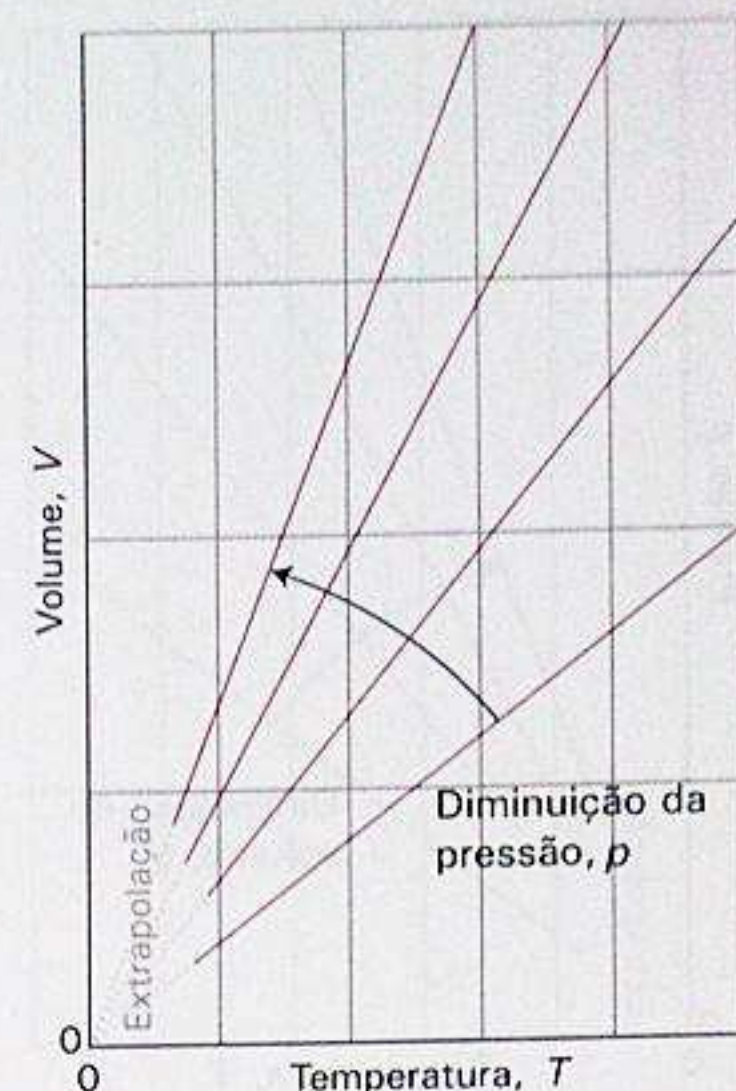



Fig. 1.6 Variação do volume de uma quantidade constante de gás com a temperatura a pressão constante. Observe que, em cada caso, as isóbaras extrapoladas para volume nulo se encontram em $T = 0$ ou $\theta = -273°C$.

InterAtividade Explore como o volume de 1,5 mol de $CO_2(g)$ em um recipiente mantido a (a) 1,00 bar, (b) 0,50 bar varia com a temperatura quando ele é resfriado de 373 K a 273 K.

Embora essas relações sejam estritamente verdadeiras somente em $p = 0$, elas são razoavelmente válidas em pressões normais ($p \approx 1$ bar) e são muito usadas na química.

A Fig. 1.4 mostra a variação da pressão de uma amostra de gás quando o volume se altera. Cada curva do gráfico corresponde a uma única temperatura e é chamada de **isoterma**. De acordo com a lei de Boyle, as isotermas dos gases são hipérboles (curvas obtidas representando-se graficamente y contra x com xy = constante). Uma representação alternativa, um gráfico da pressão contra 1/volume, aparece na Fig. 1.5. A variação linear do volume com a temperatura dada pela lei de Charles encontra-se ilustrada na Fig. 1.6. As retas nesta figura são exemplos de **isóbaras**, isto é, curvas que mostram a variação de uma propriedade a pressão constante. A Fig. 1.7 ilustra a variação linear da pressão com a temperatura. As retas neste digrama são **isócoras**, isto é, curvas que mostram a variação de uma propriedade a volume constante.

As observações empíricas traduzidas pelas Eqs. 1.5 a 1.7 podem ser combinadas numa única expressão:

$$pV = \text{constante} \times nT$$

Esta expressão é consistente com a lei de Boyle (pV = constante) quando n e T são constantes, com as duas formas da lei de Charles ($p \propto T$ e $V \propto T$) quando n e V, ou n e p, são constantes, e com o princípio de Avogadro ($V \propto n$) quando p e T são constantes. A constante de proporcionalidade, cujo valor experimentalmente determinado é o mesmo para todos os gases, é simbolizada por R e é chamada de **constante dos gases perfeitos** (ou simplesmente **constante dos gases**). Com esta notação, a expressão anterior fica

$$pV = nRT \qquad \text{Lei do gás perfeito} \qquad (1.8)°$$

que é a **lei do gás perfeito** (ou *equação de estado do gás perfeito*). É uma equação de estado aproximada para qualquer gás e fica cada vez mais exata à medida que a pressão do gás tende a zero. Um gás que segue a Eq. 1.8 exatamente, para quaisquer condições, é chamado de **gás perfeito** (ou *gás ideal*). Um **gás real**, isto é, um gás que realmente existe, tem o comportamento tanto mais semelhante ao de um gás perfeito quanto mais baixa for a pressão, e é exatamente descrito pela Eq. 1.8 no limite quando $p \to 0$. A constante dos

Uma nota sobre a boa prática Para testar a validade de uma relação entre duas grandezas é melhor fazer o gráfico entre elas de tal modo que o resultado seja uma linha reta, pois desvios em relação a uma linha reta são muito mais fáceis de detectar do que desvios em relação a uma curva.

Fig. 1.7 A pressão também varia linearmente com a temperatura, a volume constante, e as retas extrapoladas para zero encontram-se em $T = 0$ (−273°C).

InterAtividade Explore como a pressão de 1,5 mol de CO_2(g) em um recipiente de volume igual a (a) 30 dm³ e (b) 15 dm³ varia com a temperatura quando ele é resfriado de 373 K a 273 K.

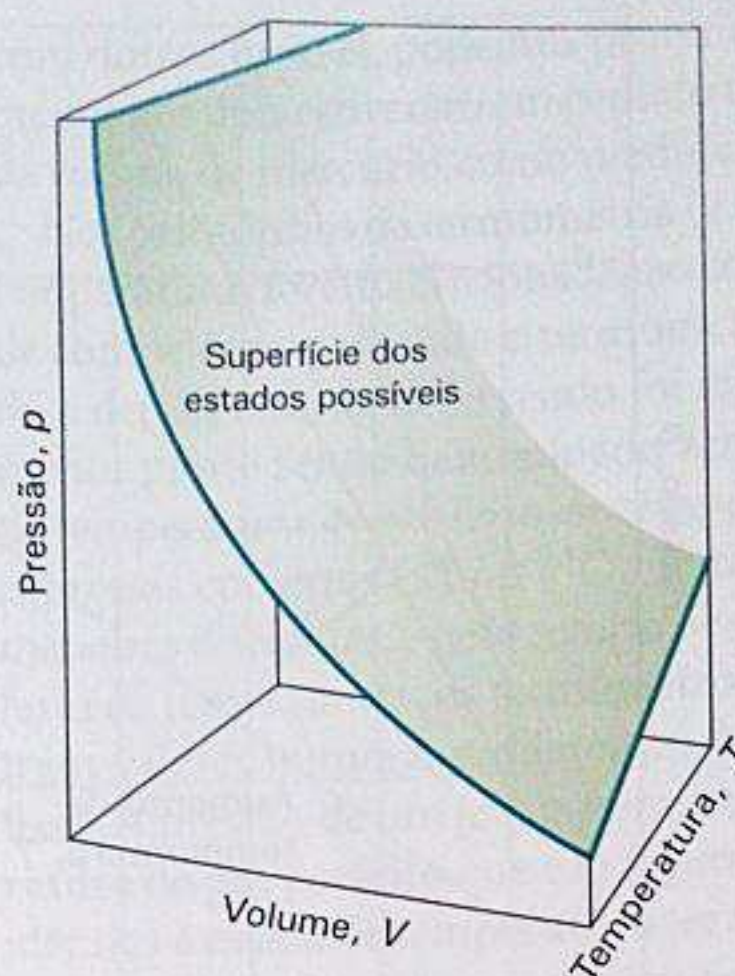



Fig. 1.8 Parte da superfície p, V, T de uma quantidade constante de gás perfeito. Os pontos formando a superfície representam os únicos estados em que o gás pode existir.

Tabela 1.2 A constante dos gases

R	
8,314 47	J K^{-1} mol^{-1}
8,205 74 × 10^{-2}	dm³ atm K^{-1} mol^{-1}
8,314 47 × 10^{-2}	dm³ bar K^{-1} mol^{-1}
8,314 47	Pa m³ K^{-1} mol^{-1}
62,364	dm³ Torr K^{-1} mol^{-1}
1,987 21	cal K^{-1} mol^{-1}

gases R pode ser determinada avaliando-se $R = pV/nT$ para um gás no limite da pressão nula (para se ter a garantia de que o gás está se comportando idealmente). Porém, um valor mais exato pode ser obtido medindo-se a velocidade do som num gás em uma pressão baixa (na prática usa-se o argônio) e extrapolando os resultados para pressão nula. Os valores de R em diversas unidades são mostrados na Tabela 1.2.

A superfície na Fig. 1.8 é a do gráfico da pressão de uma quantidade constante de um gás perfeito contra o volume e a temperatura termodinâmica, conforme a Eq. 1.8. A superfície mostra os únicos estados possíveis para um gás perfeito: o gás não pode existir em estados que não correspondam aos pontos da superfície. Os gráficos das Figs. 1.4, 1.6 e 1.7 correspondem a cortes desta superfície (Fig. 1.9).

Fig. 1.9 Cortes da superfície da Fig. 1.8 a temperatura constante, dando as isotermas mostradas na Fig. 1.4 e a pressão constante, dando as isóbaras mostradas na Fig. 1.6.

Exemplo 1.2 *Usando a equação do gás perfeito*

Em um certo processo industrial, o nitrogênio é aquecido a 500 K num vaso de volume constante. Se o gás entra no vaso a 100 atm e 300 K, qual a sua pressão na temperatura de trabalho, se o seu comportamento for o de um gás perfeito?

Método Esperamos que a pressão final seja maior que a inicial devido ao aumento da temperatura. A lei do gás perfeito na forma $PV/nT = R$ implica que, se as condições mudam entre dois conjuntos de valores, então, como PV/nT é igual a uma constante, os dois conjuntos de valores estão relacionados pela 'lei combinada dos gases':

$$\frac{p_1V_1}{n_1T_1} = \frac{p_2V_2}{n_2T_2} \qquad \text{Lei combinada dos gases} \qquad (1.9)°$$

Essa expressão é facilmente reescrita de modo a exprimir a grandeza desconhecida (neste caso p_2) em função das grandezas conhecidas. Os dados conhecidos e desconhecidos estão resumidos em (2).

	n	p	V	T
Inicial	Constante	100	Constante	300
Final	Constante	?	Constante	500

2

Resposta O cancelamento do volume (pois $V_2 = V_1$) e do número de mols (pois $n_2 = n_1$) em cada lado da expressão da lei combinada dos gases leva a

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

que pode ser reordenada em

$$p_2 = \frac{T_2}{T_1} \times p_1$$

A substituição dos dados então fornece

$$p_2 = \frac{500\ \text{K}}{300\ \text{K}} \times (100\ \text{atm}) = 167\ \text{atm}$$

A experiência mostra que a pressão é na realidade igual a 183 atm nas condições mencionadas, de modo que a hipótese de o gás ser perfeito leva a um erro de 10%.

Exercício proposto 1.3 Que temperatura teria a mesma amostra se a sua pressão fosse de 300 atm? [900 K]

A equação do gás perfeito é da maior importância em físico-química, pois ela é usada para deduzir uma grande variedade de relações que são usadas na termodinâmica. Entretanto, ela também tem significativa utilidade prática para o cálculo das propriedades de um gás em diversas condições. Por exemplo, o volume molar, $V_m = V/n$, de um gás perfeito nas condições conhecidas como **condições normais ambientes de temperatura e pressão** (CNATP), isto é, a 298,15 K e 1 bar (exatamente 10^5 Pa), é facilmente calculado por $V_m = RT/p$ e vale 24,789 $dm^3 mol^{-1}$. Uma definição mais antiga, **condições normais de temperatura e pressão** (CNTP), era 0°C e 1 atm; nas CNTP, o volume molar de um gás perfeito é 22,414 $dm^3 mol^{-1}$.

(b) O modelo cinético dos gases

A explicação molecular da lei de Boyle considera que, se uma amostra de gás for comprimida à metade do seu volume, atingirão as paredes, num certo intervalo de tempo, duas vezes mais moléculas do que antes da compressão. Como resultado, a força média sobre as paredes dobra. Assim, quando o volume for reduzido à metade, a pressão do gás fica duplicada, e $p \times V$ é uma constante. A lei de Boyle se aplica a todos os gases, independentemente da sua natureza química (desde que a pressão seja baixa), porque em pressões baixas as moléculas estão tão afastadas umas das outras que, em média, não exercem influência entre si; logo, as moléculas deslocam-se independentemente. A explicação molecular da lei de Charles reside no fato de que a elevação da temperatura de um gás aumenta a velocidade média das suas moléculas. As moléculas então colidem com as paredes com mais frequência e também com maior impacto. Portanto, elas exercem maior pressão sobre as paredes do recipiente.

Estes conceitos qualitativos são expressos quantitativamente em termos do modelo cinético dos gases, o qual é descrito de forma mais abrangente no Capítulo 20. De forma resumida, consideramos o modelo cinético como estando baseado em três hipóteses:

1. O gás consiste em moléculas de massa m movimentando-se aleatória e incessantemente.
2. O tamanho das moléculas é desprezível no sentido de que seus diâmetros são muito menores do que a distância média percorrida entre as colisões.
3. As moléculas interagem brevemente, e raramente, através de colisões elásticas.

Uma *colisão elástica* é uma colisão em que a energia cinética translacional total das moléculas é conservada. A partir das poucas hipóteses do modelo cinético, pode ser deduzido (como veremos em detalhes no Capítulo 20) que a pressão e o volume do gás estão relacionados através da expressão

$$pV = \tfrac{1}{3}nMc^2 \qquad (1.10)°$$

na qual $M = mN_A$ é a massa molar das moléculas, e c é a *velocidade média quadrática* das moléculas, a raiz quadrada da média dos quadrados das velocidades, v, das moléculas:

$$c = \langle v^2 \rangle^{1/2} \qquad (1.11)$$

Vemos que, se a velocidade média quadrática das moléculas depende somente da temperatura, então à temperatura constante, PV = constante, que é a expressão da lei de Boyle. Além disso, para que a Eq. 1.10 seja a equação de estado de um gás perfeito, seu lado direito tem que ser igual a nRT. Segue-se que a velocidade média quadrática das moléculas em um gás em uma temperatura T tem que ser

$$c = \left(\frac{3RT}{M}\right)^{1/2} \qquad \text{Relação entre velocidade molecular e temperatura} \qquad (1.12)°$$

Podemos concluir que *a velocidade média quadrática das moléculas de um gás é proporcional à raiz quadrada da temperatura e inversamente proporcional à raiz quadrada da massa molar*. Isto é, quanto maior a temperatura, maior a velocidade média quadrática das moléculas e, em uma determinada temperatura, moléculas pesadas se deslocam mais

lentamente do que moléculas leves. A velocidade média quadrática das moléculas de N_2, por exemplo, a 298 K, é igual a 515 m s^{-1}, a partir da Eq. 1.12.

(c) Misturas de gases

O problema que aparece quando se trata de uma mistura gasosa é o de determinar a contribuição que cada componente da mistura traz para a pressão total da amostra. A **pressão parcial**, p_J, de um gás J em uma mistura (qualquer gás, não apenas um gás perfeito) é definida como

$$p_J = x_J p \qquad [1.13]$$

Definição de pressão parcial

em que x_J é a **fração molar** do componente J, a quantidade de J expressa como uma fração do número total de mols, n, da amostra:

$$x_J = \frac{n_J}{n} \qquad n = n_A + n_B + \cdots \qquad [1.14]$$

Definição de fração molar

Quando não há moléculas de J presentes, $x_J = 0$; quando somente moléculas de J estão presentes, $x_J = 1$. Segue-se, da definição de x_J, que, independentemente da composição da mistura, $x_A + x_B + ... = 1$ e que, portanto, a soma das pressões parciais é igual à pressão total:

$$p_A + p_B + \cdots = (x_A + x_B + \cdots)p = p \qquad (1.15)$$

Esta relação é verdadeira tanto para os gases reais como para os gases perfeitos.

Quando todos gases são perfeitos, a pressão parcial como definida na Eq. 1.13 também é a pressão que cada um dos gases exerceria se ele ocupasse, sozinho, na mesma temperatura da mistura, o volume total da mistura. Esta última definição é o significado original do termo 'pressão parcial', e a base da formulação original da **lei de Dalton:**

> A pressão exercida por uma mistura de gases é a soma das pressões que cada um deles exerceria se ocupasse, sozinho, todo o recipiente.

Lei de Dalton

Atualmente, embora a relação entre a pressão parcial (como definida na Eq. 1.13) e a pressão total (como dada pela Eq. 1.15) seja verdadeira para todos os gases, a identificação da pressão parcial como a pressão que o próprio gás exerceria é válida somente para um gás perfeito.

Exemplo 1.3 *Cálculo de pressões parciais*

A composição do ar seco em porcentagem ponderal (isto é, em massa), ao nível do mar, é aproximadamente 75,5% de N_2; 23,2% de O_2; e 1,3% de Ar. Qual é a pressão parcial de cada componente quando a pressão total é igual a 1,20 atm?

Método Esperamos que as espécies químicas com frações molares grandes tenham, proporcionalmente, pressões parciais também grandes. As pressões parciais são definidas pela Eq. 1.13. Para usar essa equação, precisamos das frações molares dos componentes. Para calcular as frações molares, que são definidas pela Eq. 1.14, usamos o fato de que o número de mols de J, de massa molar M_J, numa amostra de massa m_J, é $n_J = m_J/M_J$. As frações molares são independentes da massa total da amostra, de modo que esta pode ser escolhida como 100 g (esta escolha faz com que a conversão a partir da porcentagem ponderal seja mais fácil). Assim, a massa de N_2 presente é 75,5% de 100 g, ou seja, 75,5 g.

Resposta As quantidades de cada tipo de molécula presentes em 100 g de ar, em que as massas de N_2, O_2 e Ar são 75,5 g, 23,2 g e 1,3 g, respectivamente, são

$$n(N_2) = \frac{75{,}5\ \text{g}}{28{,}02\ \text{g mol}^{-1}} = \frac{75{,}5}{28{,}02}\ \text{mol}$$

$$n(O_2) = \frac{23{,}2\ \text{g}}{32{,}00\ \text{g mol}^{-1}} = \frac{23{,}2}{32{,}00}\ \text{mol}$$

$$n(\text{Ar}) = \frac{1{,}3\ \text{g}}{39{,}95\ \text{g mol}^{-1}} = \frac{1{,}3}{39{,}95}\ \text{mol}$$

O cálculo dessas três quantidades fornece 2,69 mol, 0,725 mol e 0,033 mol, respectivamente, para um total de 3,45 mol. As frações molares são obtidas dividindo-se cada

uma das quantidades anteriores por 3,45 mol. A seguir, as pressões parciais são então obtidas multiplicando-se a fração molar pela pressão total (1,20 atm):

	N_2	O_2	Ar
Fração molar:	0,780	0,210	0,0096
Pressão parcial/atm:	0,936	0,252	0,012

Não foi necessário admitir que os gases eram perfeitos; as pressões parciais são definidas como $p_J = x_J p$ para qualquer tipo de gás.

Exercício proposto 1.4 Quando se leva em conta a presença do dióxido de carbono, as porcentagens ponderais são 75,52 (N_2), 23,15 (O_2), 1,28 (Ar) e 0,046 (CO_2). Quais são as pressões parciais quando a pressão total é de 0,900 atm? [0,703, 0,189, 0,0084, 0,00027 atm]

IMPACTO NAS CIÊNCIAS AMBIENTAIS

I1.1 As leis dos gases e o tempo (as condições meteorológicas)

A maior amostra de gás a que temos acesso é a atmosfera, uma mistura de gases cuja composição é apresentada na Tabela 1.3. A composição é mantida razoavelmente constante pela difusão e convecção (ventos, particularmente as turbulências locais, denominadas *redemoinhos*), mas a pressão e a temperatura da atmosfera variam com a altitude e as condições locais, particularmente na troposfera (a 'esfera da mudança'), a camada que se estende até uma altitude de cerca de 11 km.

Na troposfera, a temperatura média é de 15°C ao nível do mar, caindo para −57°C no topo da tropopausa, a 11 km de altura. Esta variação se torna muito menos pronunciada quando expressa na escala Kelvin, indo de 288 K para 216 K, uma média de 268 K. Admitindo-se que a temperatura tem este valor médio ao longo de toda a troposfera até a tropopausa, então a pressão muda com a altitude h de acordo com a *fórmula barométrica*

$$p = p_0 e^{-h/H} \qquad (1.16)$$

em que p_0 é a pressão ao nível do mar e H é uma constante, aproximadamente igual a 8 km. Mais especificamente, $H = RT/Mg$, em que M é a massa molar média do ar e T é a temperatura. Esta fórmula representa o resultado da competição entre a energia potencial das moléculas no campo gravitacional da Terra e os efeitos da agitação causados pelo movimento térmico; ela é obtida com base na distribuição de Boltzmann (Seção F.5a). A fórmula barométrica ajusta-se muito bem à distribuição de pressão observada, mesmo para regiões bem acima da troposfera (veja a Fig. 1.10). Uma consequência dessa expressão é o fato de a pressão e a massa específica do ar caírem à metade dos seus valores ao nível do mar em $h = H \ln 2$, ou 6 km.

As variações locais da pressão, temperatura e composição da troposfera se manifestam como o 'tempo'. Uma pequena região de ar é denominada *parcela*. Notemos inicialmente que uma parcela de ar quente é menos densa que a mesma parcela de ar frio. À medida

Tabela 1.3 Composição do ar seco ao nível do mar

	Porcentagem	
Componente	**Em volume**	**Em massa (Ponderal)**
Nitrogênio, N_2	78,08	75,53
Oxigênio, O_2	20,95	23,14
Argônio, Ar	0,93	1,28
Dióxido de carbono, CO_2	0,031	0,047
Hidrogênio, H_2	$5{,}0 \times 10^{-3}$	$2{,}0 \times 10^{-4}$
Neônio, Ne	$1{,}8 \times 10^{-3}$	$1{,}3 \times 10^{-3}$
Hélio, He	$5{,}2 \times 10^{-4}$	$7{,}2 \times 10^{-5}$
Metano, CH_4	$2{,}0 \times 10^{-4}$	$1{,}1 \times 10^{-4}$
Criptônio, Kr	$1{,}1 \times 10^{-4}$	$3{,}2 \times 10^{-4}$
Óxido nítrico, NO	$5{,}0 \times 10^{-5}$	$1{,}7 \times 10^{-6}$
Xenônio, Xe	$8{,}7 \times 10^{-6}$	$1{,}2 \times 10^{-5}$
Ozônio, O_3: no verão	$7{,}0 \times 10^{-6}$	$1{,}2 \times 10^{-5}$
no inverno	$2{,}0 \times 10^{-6}$	$3{,}3 \times 10^{-6}$

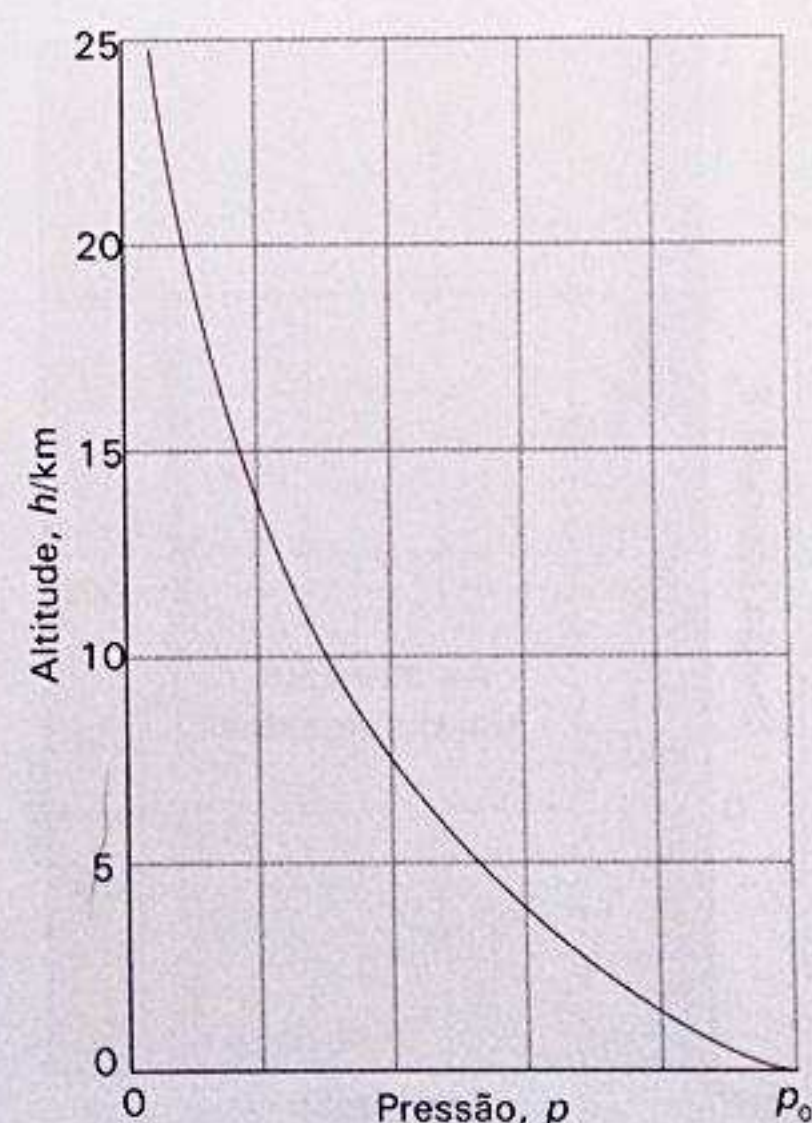



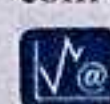
Fig. 1.10 Variação da pressão atmosférica com a altitude, como predita pela fórmula barométrica e como sugerida pela 'US Standard Atmosphere', que leva em consideração a variação da temperatura com a altitude.

InterAtividade Como o gráfico que é visto na figura mudaria, se a variação de temperatura com a altitude fosse levada em conta? Faça um gráfico admitindo um decréscimo linear da temperatura com a altitude.

Fig. 1.11 Um típico mapa meteorológico. Neste caso, para o Atlântico Norte e adjacências em 16 de dezembro de 2008.

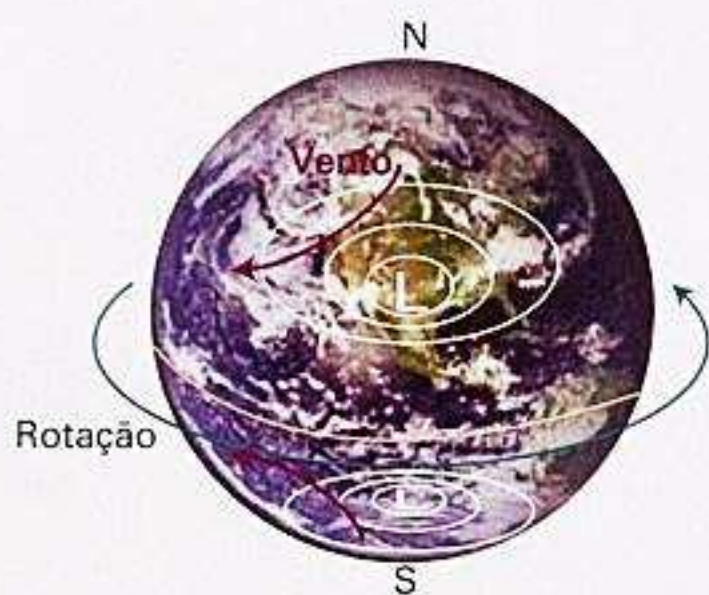



Fig. 1.12 O fluxo de ar ('vento') em torno das regiões de alta e de baixa pressão nos hemisférios Norte e Sul.

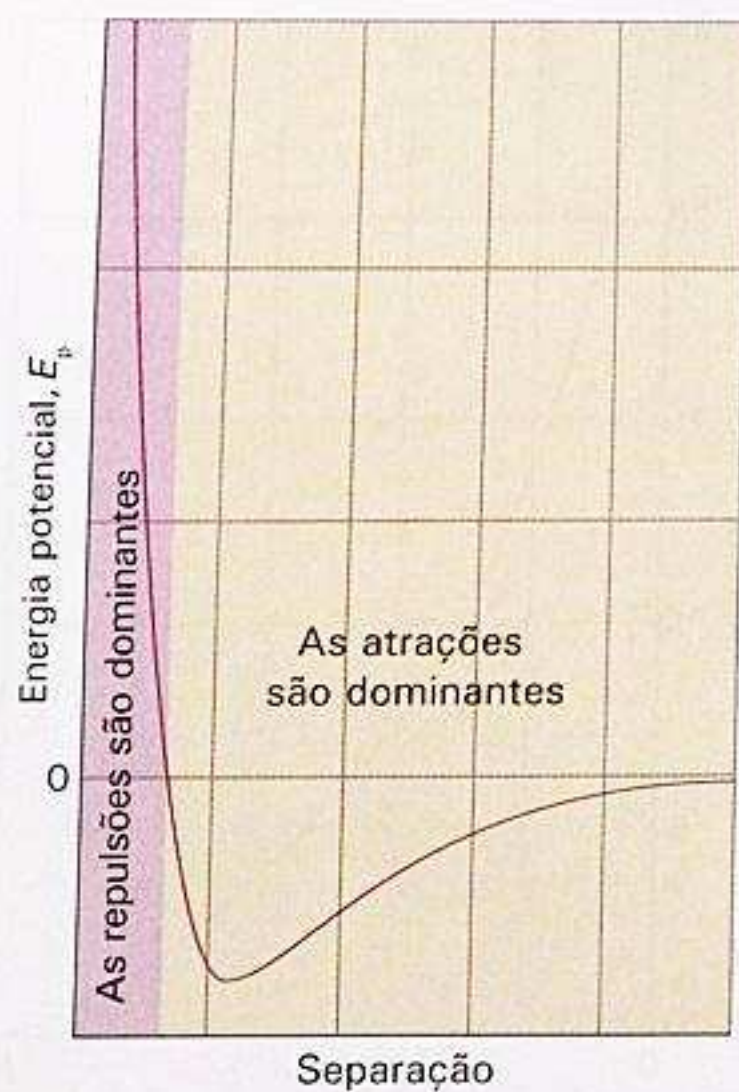



Fig. 1.13 Variação da energia potencial de duas moléculas em função da distância entre elas. A energia potencial muito grande, positiva, a distâncias muito pequenas, indica que as interações entre as moléculas são fortemente repulsivas nessas distâncias. Nas distâncias intermediárias, onde a energia potencial é negativa, as interações atrativas são dominantes. Em separações muito grandes (à direita), a energia potencial é nula e não há interação entre as moléculas.

que uma parcela ascende, ela se expande adiabaticamente (ou seja, sem transferir calor para as suas vizinhanças), ficando mais fria. O ar frio pode absorver menores concentrações de vapor de água que o ar quente, de forma que a umidade propicia a formação de nuvens. Assim, céus nublados podem ser associados com o ar ascendente e céus claros com o ar descendente.

O movimento do ar em altitudes mais elevadas pode levar a uma acumulação em algumas regiões e perda de moléculas em outras regiões. O primeiro efeito resulta na formação de regiões de alta pressão (anticiclones) e o outro na formação de regiões de baixa pressão (depressões ou ciclones). Nos mapas meteorológicos, como o mostrado na Fig. 1.11, as linhas de pressão constante assinaladas são denominadas *isóbaras*. As regiões alongadas de alta e de baixa pressão são chamadas de *cristas* e *cavados*, respectivamente.

Gradientes horizontais de pressão dão origem a um fluxo de ar denominado *vento* (veja a Fig.1.12). Ventos vindos do norte no hemisfério Norte e do sul no hemisfério Sul são deslocados na direção oeste quando eles migram de uma região onde a Terra está girando lentamente (nos polos) para onde ela está girando mais rapidamente (no equador). Os ventos se deslocam quase que paralelamente às isóbaras, com pressão baixa à sua esquerda no hemisfério Norte e à sua direita no hemisfério Sul. Na superfície da Terra, onde a velocidade dos ventos é menor, eles tendem a se deslocar perpendicularmente às isóbaras, de alta para baixa pressão. Este movimento diferencial resulta, no hemisfério Norte, em um fluxo de saída de ar em espiral no sentido horário, em torno de uma faixa de alta pressão e em um fluxo de entrada de ar em espiral no sentido anti-horário, em torno de uma faixa de baixa pressão.

O ar perdido nas regiões de alta pressão é restaurado, assim que um influxo de ar converge para aquela região e desce. Como já vimos, o ar descendente está associado a céus limpos. O ar também se aquece ao descer, pela compressão que sofre, de forma que as regiões de alta pressão estão associadas a temperaturas altas na superfície. No inverno, a superfície fria pode impedir a descida completa do ar, o que resulta numa *inversão* de temperatura, com uma camada mais quente de ar acima de uma camada mais fria. Condições geográficas também podem aprisionar o ar frio, como em Los Angeles, e os poluentes fotoquímicos conhecidos como *smog* (mistura de nevoeiro e fumaça) podem também ficar aprisionados sob a camada quente.

Gases reais

Os gases reais não obedecem exatamente à lei dos gases perfeitos, exceto no limite de $p \to 0$. Os desvios são particularmente importantes nas pressões elevadas e nas temperaturas baixas, especialmente quando o gás está a ponto de se condensar num líquido.

1.3 Interações moleculares

Pontos fundamentais (a) A extensão dos desvios do comportamento ideal é introduzida pelo fator compressibilidade. (b) A equação do virial é uma extensão empírica da equação dos gases perfeitos que descreve o comportamento dos gases reais em uma ampla faixa de condições. (c) As isotermas de um gás real levam ao conceito de pressão de vapor e comportamento crítico. (d) Um gás pode ser liquefeito somente pela aplicação de pressão se sua temperatura for igual ou menor que sua temperatura crítica.

Os gases reais exibem desvios em relação à lei dos gases perfeitos porque as moléculas interagem entre si. Deve-se ter em mente que as forças repulsivas entre as moléculas contribuem para a expansão e as forças atrativas para a compressão.

As forças repulsivas são significativas somente quando as moléculas estão quase em contato; são interações de curto alcance, mesmo numa escala medida em diâmetros moleculares (Fig. 1.13). Em virtude de serem interações de curto alcance, as repulsões só se tornam significativas quando a separação média entre as moléculas é pequena. Este é o caso em pressão elevada, quando um grande número de moléculas ocupa um volume pequeno. Por outro lado, as forças intermoleculares atrativas têm alcance relativamente grande e são efetivas em distâncias de vários diâmetros moleculares. São importantes quando as moléculas estão relativamente próximas umas das outras, mas não necessariamente se tocando (nas separações intermediárias na Fig. 1.13). As forças atrativas não são efetivas quando as moléculas estão muito separadas (bem à direita na Fig. 1.13). As forças intermoleculares também são importantes quando a temperatura é tão baixa que as moléculas se movem com velocidades médias suficientemente pequenas para que uma possa ser capturada por outra.

Em pressões baixas, quando a amostra do gás ocupa um volume grande, as moléculas estão, na maior parte do tempo, tão afastadas umas das outras, que as forças intermoleculares não exercem nenhum papel significativo e o gás comporta-se como perfeito. Em pressões moderadas, quando a distância média de separação entre as moléculas é somente de alguns poucos diâmetros moleculares, as forças atrativas dominam as forças repulsivas. Neste caso, espera-se que o gás seja mais compressível que um gás perfeito, pois as forças contribuem para a aproximação das moléculas. Em pressões elevadas, quando as moléculas estão, em média, muito próximas umas das outras, as forças repulsivas domina: espera-se que o gás seja menos compressível que um gás perfeito, pois, agora, as forças ajudam as moléculas a se separarem.

(a) O fator de compressibilidade

O **fator de compressibilidade**, Z, de um gás é a razão entre o volume molar do gás, $V_m = V/n$, e o volume molar de um gás perfeito, V_m°, nas mesmas pressão e temperatura:

$$Z = \frac{V_m}{V_m^\circ} \qquad \text{Definição do fator de compressibilidade} \qquad [1.17]$$

Como o volume molar de um gás perfeito é igual a RT/p, uma expressão equivalente é $Z = pV_m/RT$, que pode ser escrita como

$$pV_m = RTZ \qquad (1.18)$$

Como, para um gás perfeito, $Z = 1$ em quaisquer condições, o desvio de Z em relação a 1 é uma medida do afastamento do gás em relação ao comportamento ideal.

A Fig. 1.14 mostra alguns valores experimentais de Z. Em pressões muito baixas, todos os gases têm $Z \approx 1$ e comportam-se quase como perfeitos. Em pressões elevadas, todos os gases têm $Z > 1$, indicando que eles têm um volume molar maior do que um gás perfeito. As forças repulsivas são dominantes. Em pressões intermediárias, a maioria dos gases tem $Z < 1$, indicando que as forças atrativas estão reduzindo o volume molar em comparação com o de um gás perfeito.

Fig. 1.14 Variação do fator de compressibilidade, Z, para diversos gases, em função da pressão a 0°C. Para um gás perfeito, $Z = 1$ em todas as pressões. Observe que, embora as curvas tendam para 1 quando $p \to 0$, as suas inclinações (os seus coeficientes angulares) são diferentes.

(b) Coeficientes do virial

A Fig. 1.15 mostra algumas isotermas experimentais do dióxido de carbono. Em volumes molares grandes e temperaturas elevadas, as isotermas dos gases reais pouco diferem das isotermas do gás perfeito. As pequenas diferenças sugerem que a lei dos gases perfeitos seja, de fato, o primeiro termo de uma expressão do tipo

$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + \cdots) \qquad (1.19a)$$

Esta expressão é um exemplo de um procedimento comum em físico-química, em que uma expressão simples, considerada como uma boa primeira aproximação (no caso, a expressão $pV = nRT$), é usada como o primeiro termo de uma série de potências de uma variável (no caso, p). Outra expansão em série, mais conveniente em várias aplicações, é

$$pV_m = RT\left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \cdots\right) \qquad \text{Equação de estado do virial} \qquad (1.19b)$$

Essas duas expressões anteriores são versões da **equação de estado do virial**.[1] Comparando com a Eq. 1.18, vemos que o termo entre parênteses na Eq. 1.19b é simplesmente o fator de compressibilidade, Z.

Os coeficientes B, C, ..., que variam em função da temperatura, são os **coeficientes do virial** (segundo, terceiro, etc.) (Tabela 1.4); o primeiro coeficiente do virial é 1. O terceiro coeficiente do virial, C, é, em geral, menos importante que o segundo, B, pois, normalmente, se tem que $C/V_m^2 \ll B/V_m$. Os valores dos coeficientes do virial de um gás são determinados pela medição de seu fator de compressibilidade.

Um aspecto importante é que, embora a equação de estado de um gás real possa coincidir com a de um gás perfeito quando $p \to 0$, nem todas as suas propriedades necessariamente coincidem com as de um gás perfeito neste limite. Por exemplo, analisemos o valor de dZ/dp, o coeficiente angular das curvas no gráfico do fator de compressibilidade

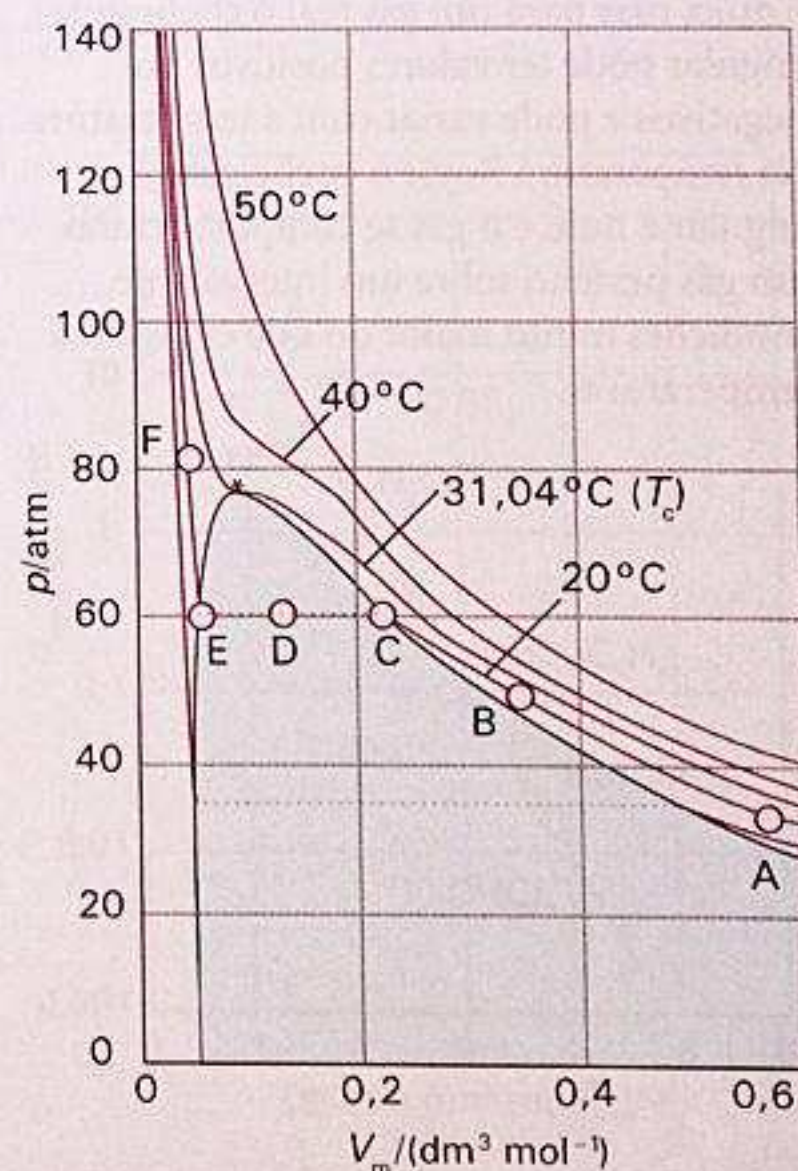



Fig. 1.15 Isotermas do dióxido de carbono obtidas experimentalmente em várias temperaturas. A 'isoterma crítica', a isoterma na temperatura crítica, está a 31,04°C. O ponto crítico está assinalado por um asterisco.

[1] Este nome vem da palavra latina *para força* (virial – do lat. *vires*). Os coeficientes são algumas vezes representados por B_2, B_3, ...

Tabela 1.4* Segundo coeficiente do virial, $B/(\text{cm}^3\ \text{mol}^{-1})$

	Temperatura	
	273 K	600 K
Ar	−21,7	11,9
CO_2	−142	−12,4
N_2	−10,5	21,7
Xe	−153,7	−19,6

*Outros valores podem ser vistos na *Seção de dados*.

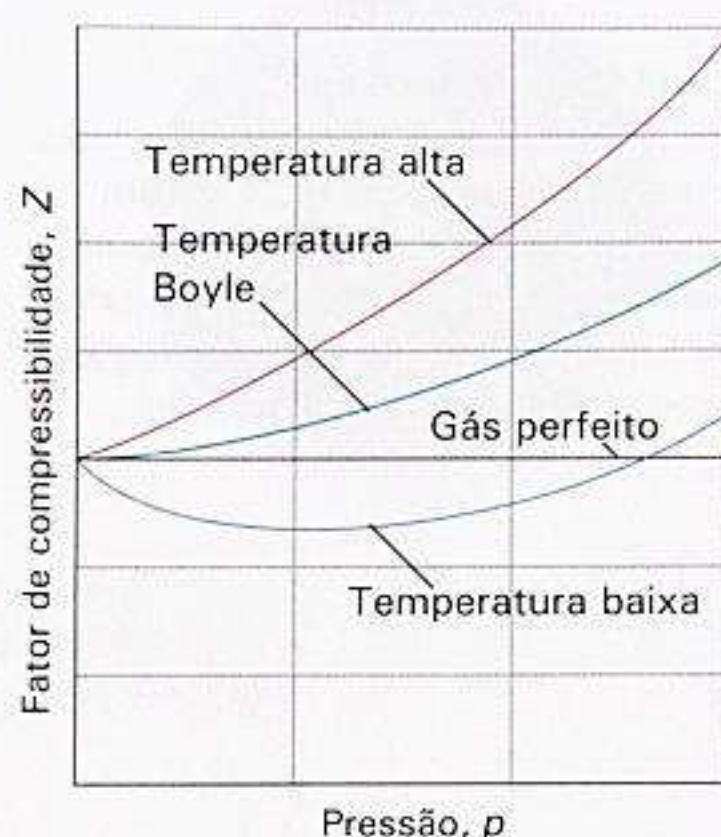



Fig. 1.16 O fator de compressibilidade, Z, se aproxima de 1 em baixas pressões, mas com diferentes coeficientes angulares. Para um gás perfeito, o coeficiente angular é nulo, mas para um gás real o coeficiente angular pode ter valores positivos ou negativos e pode variar com a temperatura. Na temperatura Boyle o coeficiente angular é nulo e o gás se comporta como um gás perfeito sobre um intervalo de condições muito maior do que em outras temperaturas.

em função da pressão. Para um gás perfeito, $dZ/dp = 0$ (pois $Z = 1$ em todas as pressões), mas para um gás real obtemos, a partir da Eq. 1.19a,

$$\frac{dZ}{dp} = B' + 2pC' + \cdots \to B' \quad \text{quando} \quad p \to 0 \tag{1.20a}$$

Entretanto, B' não é necessariamente igual a zero e, portanto, o coeficiente angular da curva de Z em função de p não se aproxima, necessariamente, de 0 (o valor correspondente ao gás perfeito), como pode ser visto na Fig. 1.14. Como muitas propriedades dos gases dependem das derivadas, as propriedades dos gases reais nem sempre coincidem com as do gás perfeito em pressões baixas. Raciocínio semelhante mostra que

$$\frac{dZ}{d\left(\frac{1}{V_m}\right)} \to B \quad \text{quando} \quad V_m \to \infty \tag{1.20b}$$

Como os coeficientes do virial dependem da temperatura, pode haver uma temperatura em que $Z \to 1$ com o coeficiente angular nulo em pressões baixas ou volumes molares grandes (Fig. 1.16). Nessa temperatura, que é chamada a **temperatura Boyle**, T_B, as propriedades do gás real coincidem com as do gás perfeito quando $p \to 0$. De acordo com a Eq. 1.20b, o coeficiente angular de Z será nulo quando $p \to 0$ se $B = 0$; portanto, podemos concluir que $B = 0$ na temperatura Boyle. Segue-se então, da Eq. 1.18, que $pV_m \approx RT_B$ sobre uma faixa de pressões mais ampla do que em qualquer outra temperatura, pois o primeiro termo da equação do virial, depois do 1 (isto é, do termo B/V_m), é nulo e C/V_m^2 e os termos maiores são desprezivelmente pequenos. Para o hélio, $T_B = 22{,}64$ K; para o ar, $T_B = 346{,}8$ K. A Tabela 1.5 mostra outros valores.

(c) Condensação

Analisemos agora o que ocorre quando comprimimos (reduzimos o volume de) uma amostra de gás, inicialmente no estado assinalado por A na Fig. 1.15, a uma temperatura constante, pela ação de um pistão. Nas vizinhanças de A, a pressão do gás se eleva seguindo aproximadamente a lei de Boyle. Desvios grandes em relação a essa lei aparecem quando o volume atinge o ponto B.

Em C (que corresponde a cerca de 60 atm para o dióxido de carbono), desaparece qualquer semelhança com o comportamento do gás perfeito, pois abruptamente o pistão se desloca sem provocar nenhum aumento de pressão: esse comportamento está representado pelo segmento de reta horizontal CDE. O exame do conteúdo do vaso em que se faz a compressão mostra que pouco à esquerda de C aparece uma gota de líquido e há duas fases separadas por uma fronteira nítida. Quando o volume diminui de C passando por D até E, a quantidade de líquido aumenta. Não há resistência adicional ao deslocamento do pistão, pois o gás se condensa em resposta a esse deslocamento. A pressão correspondente ao segmento de reta CDE, quando o líquido e o vapor estão presentes em equilíbrio, é chamada de **pressão de vapor** do líquido na temperatura da experiência.

Em E, a amostra está inteiramente liquefeita e o pistão está encostado na superfície do líquido. Para que haja redução do volume do líquido, é necessário exercer pressão muito grande, como é indicado pela reta fortemente ascendente à esquerda de E. Mesmo uma pequena diminuição de volume de E para F necessita de um grande aumento de pressão.

(d) Constantes críticas

A isoterma na temperatura T_c (304,19 K ou 31,04°C para o CO_2) exerce um papel especial na teoria dos estados da matéria. Numa isoterma pouco abaixo de T_c, o comportamento do gás é semelhante ao que já descrevemos: em uma certa pressão, há condensação do

Tabela 1.5* Constantes críticas dos gases

	p_c/atm	$V_c/(\text{cm}^3\ \text{mol}^{-1})$	T_c/K	Z_c	T_B/K
Ar	48,0	75,3	150,7	0,292	411,5
CO_2	72,9	94,0	304,2	0,274	714,8
He	2,26	57,8	5,2	0,305	22,64
O_2	50,14	78,0	154,8	0,308	405,9

*Outros valores podem ser vistos na *Seção de dados*.

gás e as fases líquida e gasosa podem ser distinguidas por uma fronteira nítida. Entretanto, se a compressão for feita na própria temperatura T_c, não aparece a fronteira que separa as duas fases, e os volumes, em cada extremidade na parte horizontal da isoterma, se confundem em um único ponto, o **ponto crítico** do gás. A temperatura, a pressão e o volume molar no ponto crítico são chamados, respectivamente, de **temperatura crítica**, T_c, **pressão crítica**, p_c, e **volume molar crítico**, V_c, da substância. As coordenadas p_c, V_c e T_c são as **constantes críticas** da substância (Tabela 1.5).

Na temperatura crítica T_c, e acima dela, a amostra tem uma única fase que ocupa todo o volume do recipiente. Esta fase é, por definição, um gás. Então, a fase líquida de uma substância não se forma acima da temperatura crítica. A temperatura crítica do oxigênio significa, por exemplo, que é impossível produzir oxigênio líquido somente por compressão, caso a temperatura seja maior do que 155 K. Para liquefazer o oxigênio – isto é, para obter uma fase fluida que não ocupa todo o volume do recipiente – é preciso inicialmente resfriar o gás abaixo de 155 K e depois então comprimi-lo isotermicamente. A única fase que enche todo o volume do recipiente quando $T > T_c$ pode ser muito mais densa do que normalmente se considera como característica dos gases. Por isso, é preferível chamá-la de **fluido supercrítico**.

1.4 A equação de van der Waals

Pontos fundamentais (a) A equação de van der Waals é um modelo de equação de estado para um gás real expresso em termos de dois parâmetros, um correspondente às atrações e outro às repulsões moleculares. (b) A equação de van der Waals descreve as características gerais do comportamento dos gases reais, incluindo o comportamento crítico. (c) As propriedades dos gases reais são correlacionadas exprimindo-se suas equações de estado em termos de variáveis reduzidas.

As equações de estado do virial só proporcionam informações objetivas sobre o gás quando se inserem os valores particulares dos coeficientes. É interessante ter uma equação mais geral, embora menos precisa, válida para todos os gases. Neste sentido, vamos considerar a equação de estado aproximada que foi proposta por J.D. van der Waals, em 1873. Esta equação é um excelente exemplo de uma expressão que pode ser obtida pela análise científica de um problema matemático complicado, mas fisicamente simples, ou seja, é um bom exemplo da 'construção de um modelo'.

Tabela 1.6* Coeficientes de van der Waals

	a/(atm dm^6 mol^{-2})	b/(10^{-2} dm^3 mol^{-1})
Ar	1,337	3,20
CO_2	3,610	4,29
He	0,0341	2,38
Xe	4,137	5,16

*Outros valores podem ser vistos na *Seção de dados*.

(a) A formulação da equação

A equação de van der Waals é

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a\frac{n^2}{V^2} \qquad \text{Equação de van der Waals} \qquad (1.21a)$$

e a respectiva dedução pode ser vista na *Justificativa* adiante. Em termos do volume molar $V_m = V/n$, a equação é escrita frequentemente na forma

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \qquad (1.21b)$$

As constantes a e b são chamadas de **coeficientes de van der Waals**. Como pode ser depreendido da *Justificativa* a seguir, a representa a intensidade das interações atrativas, e b as interações repulsivas entre as moléculas. Eles são característicos de cada gás e independentes da temperatura (Tabela 1.6). Apesar de a e b não serem propriedades moleculares precisamente definidas, eles se correlacionam com propriedades físicas como temperatura crítica, pressão de vapor e entalpia de vaporização, que refletem a intensidade das interações intermoleculares. Também podem-se buscar correlações onde as forças intermoleculares são importantes. Por exemplo, o poder de certos anestésicos mostra uma correlação no sentido de que uma maior atividade é observada com menores valores de a (Fig. 1.17).

Fig. 1.17 A correlação entre a eficiência de um gás como anestésico e o parâmetro a de van der Waals. [Baseado em R.J. Wulf e R.M. Featherstone, *Anesthesiology*, 18, 97 (1957).] A pressão isonarcótica é a pressão necessária para produzir o mesmo grau de anestesia.

Justificativa 1.1 *A equação de estado de van der Waals*

As interações repulsivas entre as moléculas do gás são levadas em conta admitindo-se que elas fazem com que as moléculas se comportem como esferas pequenas, rígidas e impenetráveis. O fato de o volume das moléculas não ser nulo implica que, em vez de se moverem

em um volume V, elas estão restritas a um volume menor $V - nb$, em que nb é, aproximadamente, o volume total ocupado pelas próprias moléculas. Esta discussão sugere que a lei dos gases perfeitos, $p = nRT/V$, deve ser substituída por

$$p = \frac{nRT}{V - nb}$$

quando as repulsões forem significativas. A menor distância entre os centros de duas moléculas, que são consideradas esferas rígidas de raio r e volume $V_{\text{molécula}} = \frac{4}{3}\pi r^3$, é $2r$. Logo, o volume excluído é $\frac{4}{3}\pi(2r)^3$, ou $8V_{\text{molécula}}$. O volume excluído por molécula é metade deste volume ou $4V_{\text{molécula}}$, de modo que $b \approx 4V_{\text{molécula}}N_A$.

A pressão do gás depende da frequência das colisões com as paredes e da força de cada colisão. A frequência das colisões e a respectiva força são reduzidas pelas forças atrativas, que atuam com uma intensidade proporcional à concentração molar, n/V, das moléculas na amostra do gás. Portanto, como a frequência e a força das colisões são reduzidas pelas forças atrativas, a pressão é reduzida proporcionalmente ao quadrado da concentração molar. Se a redução da pressão for escrita como $-a(n/V)^2$, em que a é uma constante positiva característica de cada gás, os efeitos combinados das forças repulsivas e atrativas se exprimem pela equação de estado de van der Waals, representada pela Eq. 1.21.

Nesta *Justificativa*, a equação de van der Waals foi deduzida com argumentos bastante vagos sobre os volumes das moléculas e os efeitos de forças intermoleculares. É possível deduzi-la de outras maneiras, mas o método adotado tem a vantagem de mostrar como deduzir a forma de uma equação a partir de ideias gerais. A dedução também tem a vantagem de manter um significado impreciso para os coeficientes a e b: é muito melhor considerá-los como parâmetros empíricos do que como propriedades moleculares precisamente definidas.

Exemplo 1.4 *Estimativa do volume molar pela equação de van der Waals*

Estime o volume molar do CO_2, a 500 K e 100 atm, admitindo que o gás se comporta como um gás de van der Waals.

Método Precisamos encontrar uma expressão para o volume molar resolvendo a equação de van der Waals, Eq. 1.12b. Para isso, multiplicamos ambos os lados da equação por $(V_m - b)V_m^2$, obtendo

$$(V_m - b)V_m^2 p = RTV_m^2 - (V_m - b)a$$

Depois dividimos por p e juntamos os termos de mesma potência, obtendo

$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V_m^2 + \left(\frac{a}{p}\right)V_m - \frac{ab}{p} = 0$$

Embora as raízes de uma equação do terceiro grau possam ser expressas em forma fechada (analiticamente), as fórmulas são bastante complicadas. A menos que as soluções analíticas sejam essenciais, é mais conveniente resolver numericamente a equação usando programas comerciais. Calculadoras gráficas também podem ser úteis para ajudar na identificação da raiz aceitável.

Resposta De acordo com a Tabela 1.6, $a = 3{,}610$ dm^6 atm mol^{-2} e $b = 4{,}29 \times 10^{-2}$ dm^3 mol^{-1}. Nas condições mencionadas, $RT/p = 0{,}410$ dm^3 mol^{-1}. Então os coeficientes da equação para V_m são

$$b + RT/p = 0{,}453 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$
$$a/p = 3{,}61 \times 10^{-2} (\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})^2$$
$$ab/p = 1{,}55 \times 10^{-3} (\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})^3$$

Portanto, fazendo $x = V_m/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})$, a equação a resolver é

$$x^3 - 0{,}453x^2 + (3{,}61 \times 10^{-2})x - (1{,}55 \times 10^{-3}) = 0$$

A raiz aceitável é $x = 0{,}366$ (Fig. 1.18), o que significa que $V_m = 0{,}366$ dm^3 mol^{-1}. Para um gás perfeito nas mesmas condições, o volume molar é de 0,410 dm^3 mol^{-1}.

Exercício proposto 1.5 Calcule o volume molar do argônio, a 100°C e 100 atm, na hipótese de o gás ser um gás de van der Waals. [0,298 dm^3 mol^{-1}]

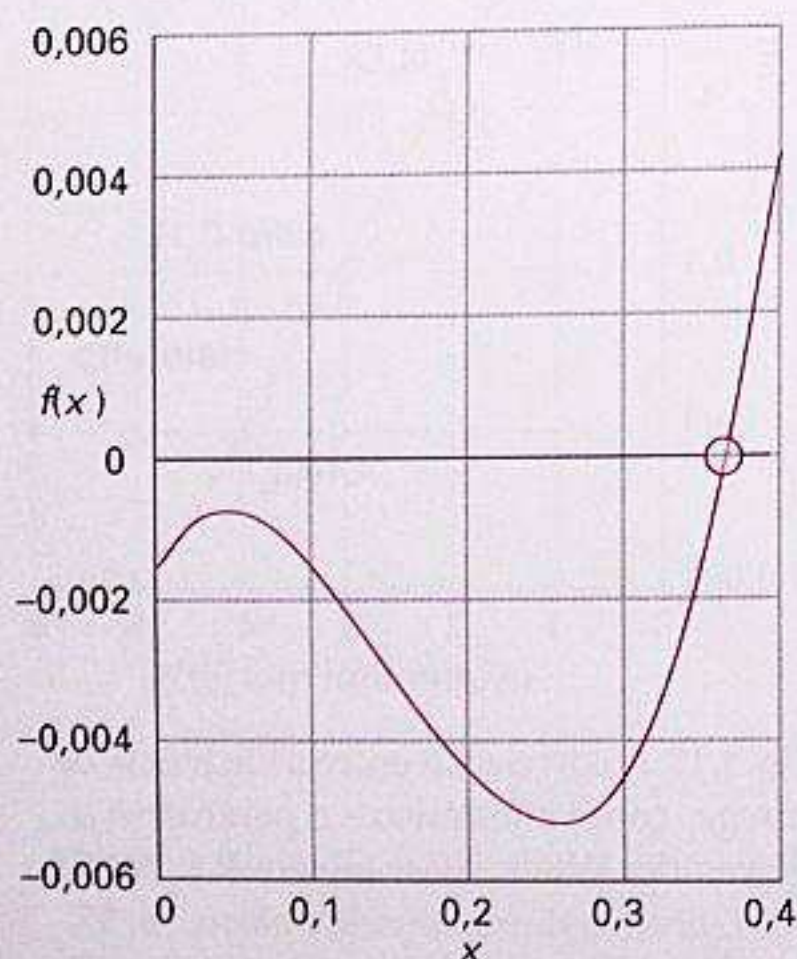



Fig. 1.18 Solução gráfica da equação cúbica para V no Exemplo 1.4.

Tabela 1.7 Algumas equações de estado

	Equação	Forma reduzida*	Constantes críticas		
			p_c	V_c	T_c
Gás perfeito	$p=\dfrac{RT}{V_m}$				
van der Waals	$p=\dfrac{RT}{V_m-b}-\dfrac{a}{V_m^2}$	$p=\dfrac{8T_r}{3V_r-1}-\dfrac{3}{V_r^2}$	$\dfrac{a}{27b^2}$	$3b$	$\dfrac{8a}{27bR}$
Berthelot	$p=\dfrac{RT}{V_m-b}-\dfrac{a}{TV_m^2}$	$p=\dfrac{8T_r}{3V_r-1}-\dfrac{3}{T_rV_r^2}$	$\dfrac{1}{12}\left(\dfrac{2aR}{3b^3}\right)^{1/2}$	$3b$	$\dfrac{2}{3}\left(\dfrac{2a}{3bR}\right)^{1/2}$
Dieterici	$p=\dfrac{RTe^{-a/RTV_m}}{V_m-b}$	$p=\dfrac{e^2T_re^{-2/T_rV_r}}{2V_r-1}$	$\dfrac{a}{4e^2b^2}$	$2b$	$\dfrac{a}{4bR}$
Virial	$p=\dfrac{RT}{V_m}\left\{1+\dfrac{B(T)}{V_m}+\dfrac{C(T)}{V_m^2}+\cdots\right\}$				

*Variáveis reduzidas estão definidas na Seção 1.4c.

(b) As características da equação

Vamos agora examinar a exatidão com que a equação de van der Waals traduz o comportamento dos gases reais. Seria uma posição muito otimista a de esperar que uma única e simples expressão fosse a verdadeira equação de estado de todas as substâncias gasosas. Nos trabalhos de grande exatidão envolvendo gases, é indispensável lançar mão da equação do virial, usar valores tabelados dos coeficientes em várias temperaturas e analisar numericamente os sistemas. A vantagem da equação de van der Waals, no entanto, é ser analítica (isto é, ser expressa simbolicamente) e possibilitar a obtenção de algumas conclusões gerais sobre o comportamento dos gases reais. Quando a equação falha, temos que usar outra equação de estado que tenha sido proposta (algumas estão listadas na Tabela 1.7), inventar uma nova ou voltar para a equação do virial.

Com esta consideração geral, podemos analisar a fidedignidade da equação comparando as suas isotermas com as isotermas experimentais vistas na Fig. 1.15. As Figs. 1.19 e 1.20 mostram algumas isotermas calculadas. Exceto quanto às oscilações abaixo da temperatura crítica, as isotermas de van der Waals são bastante parecidas com as experimentais. As oscilações, as **ondulações de van der Waals**, são irreais, pois sugerem que, sob certas condições, o aumento de pressão provoca aumento de volume. Por isso, elas são substituídas por segmentos de reta horizontais, traçados de modo que as áreas subtendidas sobre e sob as retas sejam iguais. Este procedimento é chamado **construção de Maxwell** (3). Os coeficientes de van der Waals, como os da Tabela 1.6, por exemplo, são determinados pelo ajuste das curvas calculadas às curvas experimentais.

As principais características da equação de van der Waals podem ser resumidas como segue.

(1) Nas temperaturas elevadas e nos volumes molares grandes, obtêm-se as isotermas do gás perfeito.

Quando a temperatura é alta, RT pode ser tão grande que a primeira parcela no segundo membro da Eq. 1.21b é muito maior do que a segunda parcela. Além disso, se o volume molar for grande (isto é, se $V_m \gg b$), o denominador da primeira parcela é $V_m - b \approx V_m$. Nessas condições, a equação se reduz à equação do gás perfeito, $p = RT/V_m$.

(2) Os líquidos e os gases coexistem quando os efeitos de coesão e os de dispersão estão equilibrados.

As ondulações de van der Waals ocorrem quando os dois termos da Eq. 1.21b têm valores semelhantes. O primeiro termo provém da energia cinética das moléculas e das interações repulsivas moleculares; o segundo representa o efeito das interações atrativas.

(3) As constantes críticas estão relacionadas com os coeficientes de van der Waals.

Quando $T < T_c$, as isotermas calculadas de van der Waals oscilam e cada uma delas passa por um mínimo seguido por um máximo. Esses pontos extremos convergem quando $T \to T_c$ e coincidem em $T = T_c$; no ponto crítico, a curva tem uma inflexão com tangente

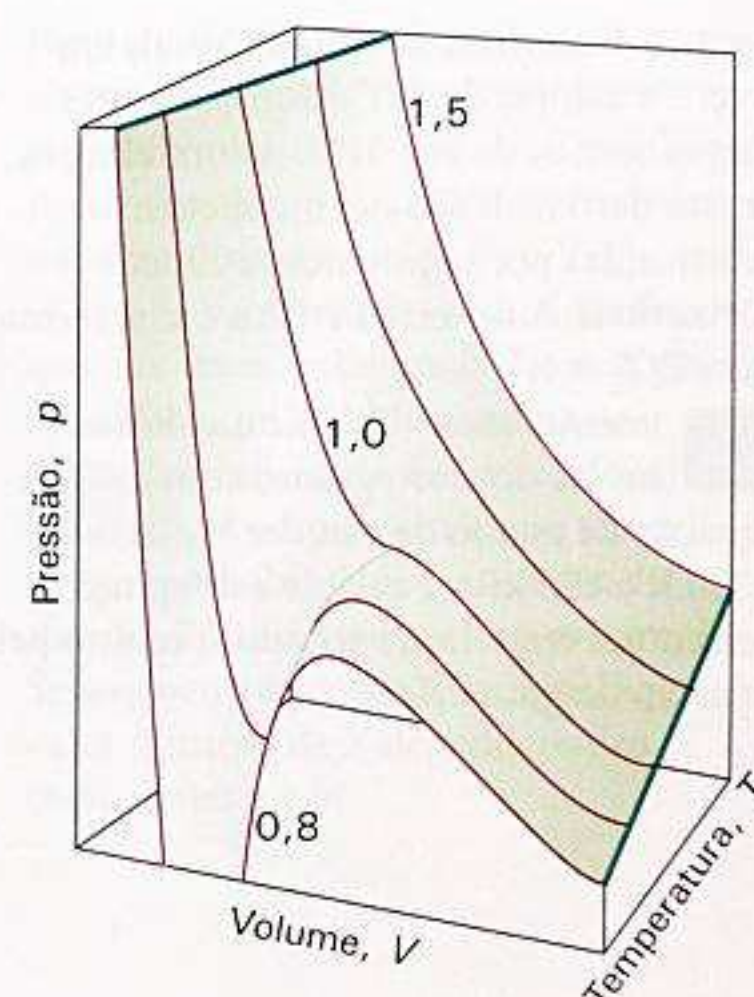



Fig. 1.19 Superfície dos estados possíveis permitidos pela equação de van der Waals. Compare esta superfície com a que é mostrada na Fig. 1.8.

Áreas iguais

3

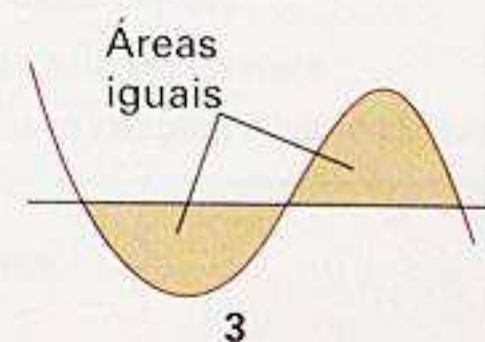
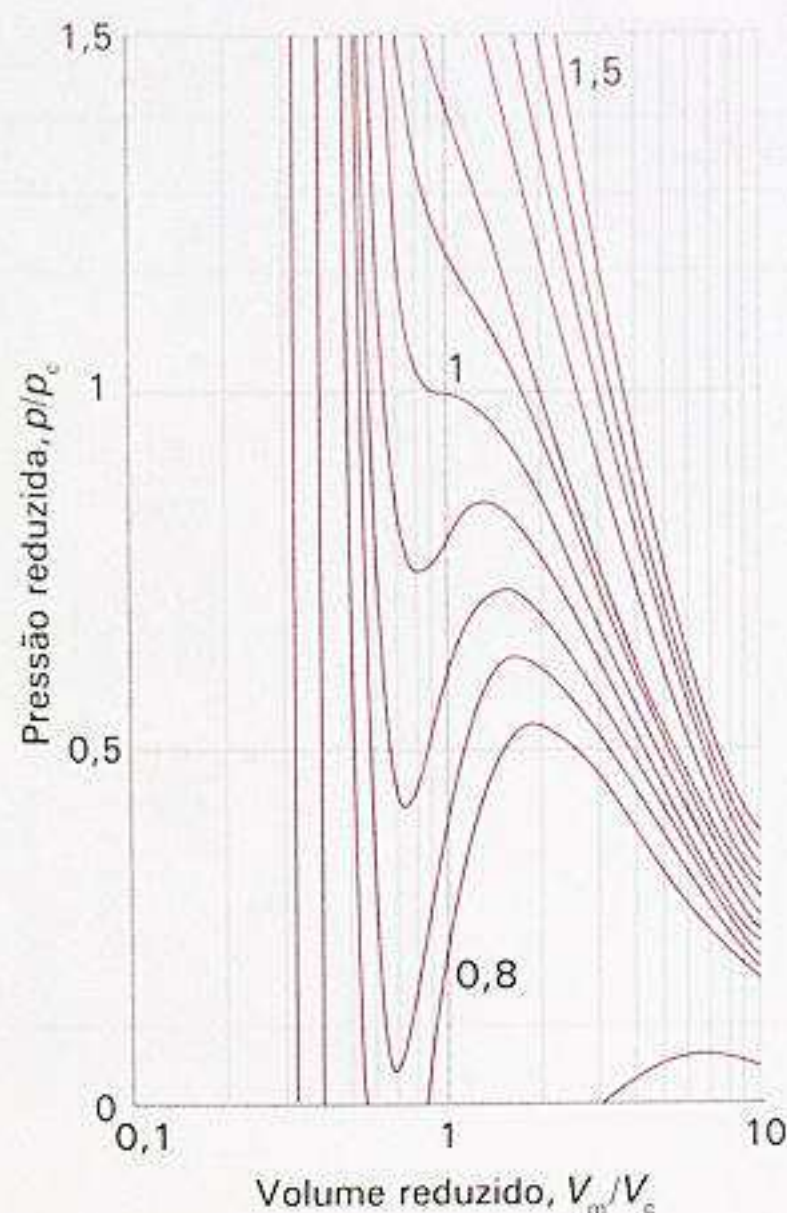



Fig. 1.20 Isotermas de van der Waals em diversos valores de T/T_c. Compare estas curvas com as da Fig. 1.15. As ondulações de van der Waals são normalmente substituídas por segmentos retilíneos horizontais. A isoterma crítica é a isoterma para $T/T_c = 1$.

InterAtividade Calcule o volume molar do cloro gasoso com base na equação de estado de van der Waals, a 250 K e 150 kPa, e calcule a diferença percentual em relação ao valor previsto pela equação do gás perfeito.

horizontal (4). Das propriedades matemáticas das curvas, sabe-se que uma inflexão desse tipo ocorre quando a primeira e a segunda derivadas são iguais a zero. Logo, as constantes críticas podem ser determinadas calculando-se essas derivadas e igualando-as a zero:

$$\frac{dp}{dV_m} = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0$$

$$\frac{d^2p}{dV_m^2} = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0$$

no ponto crítico. As soluções dessas duas equações (usando-se a Eq. 1.21b para calcular p_c a partir de V_c e T_c) são

$$V_c = 3b \qquad p_c = \frac{a}{27b^2} \qquad T_c = \frac{8a}{27Rb} \tag{1.22}$$

Estas relações fornecem uma rota alternativa para a determinação de a e b a partir dos valores das constantes críticas. Elas podem ser testadas observando-se que o **fator de compressibilidade no ponto crítico,** Z_c, é previsto ser igual a

$$Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} \tag{1.23}$$

para qualquer gás, segundo a equação de van der Waals. A Tabela 1.5 mostra que, embora $Z_c < 3/8 = 0{,}375$, ele é aproximadamente constante (e igual a 0,3) para qualquer gás e que a discrepância é razoavelmente pequena.

(c) O princípio dos estados correspondentes

Uma importante técnica geral em ciência para comparar as propriedades de objetos é usar escalas relativas de grandezas com base numa grandeza semelhante que tenha um caráter fundamental. Vimos que as constantes críticas são propriedades características de cada gás, de modo que talvez se possam estabelecer escalas usando-as como unidades de medida. São introduzidas, portanto, a partir dessa ideia, as **coordenadas reduzidas** adimensionais de um gás, dividindo-se a coordenada do gás pela constante crítica correspondente:

$$V_r = \frac{V_m}{V_c} \qquad p_r = \frac{p}{p_c} \qquad T_r = \frac{T}{T_c} \tag{1.24}$$

Definição de coordenada reduzida

Se a pressão reduzida de um gás é fornecida, a sua pressão pode ser facilmente calculada pela relação $p = p_r p_c$, e relações semelhantes são usadas para o cálculo do volume e da temperatura. Van der Waals, que propôs pela primeira vez este procedimento, esperava que os gases confinados no mesmo volume reduzido, V_r, na mesma temperatura reduzida, T_r, tivessem a mesma pressão reduzida, p_r. Em grande parte, esta expectativa se confirmou (Fig. 1.21). A figura mostra a dependência do fator de compressibilidade em relação à pressão reduzida, em várias temperaturas reduzidas, para diversos gases. O êxito do procedimento é perfeitamente claro: compare este gráfico com o da Fig. 1.14, onde é feito o gráfico dos mesmos dados sem o uso das variáveis reduzidas. A observação de que gases reais diferentes em estados com o mesmo volume reduzido e na mesma temperatura reduzida têm a mesma pressão reduzida é chamada de **princípio dos estados correspondentes.** O princípio dos estados correspondentes é somente uma aproximação. Ele é melhor para gases com moléculas esféricas. Ele falha, e às vezes muito, quando as moléculas do gás não são esféricas ou são polares.

A equação de van der Waals lança alguma luz sobre o princípio dos estados correspondentes. Inicialmente, exprimimos a Eq. 1.21b em termos das variáveis reduzidas, obtendo

$$p_r p_c = \frac{RT_r T_c}{V_r V_c - b} - \frac{a}{V_r^2 V_c^2}$$

Então, expressamos as constantes críticas em termos dos coeficientes a e b usando a Eq. 1.22:

$$\frac{ap_r}{27b^2} = \frac{8aT_r}{27b(3bV_r - b)} - \frac{a}{9b^2 V_r^2}$$

que pode ser reescrita na forma

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2} \tag{1.25}$$

Esta equação tem a mesma forma que a equação original, mas os coeficientes a e b, que são diferentes de gás para gás, desapareceram da expressão. Segue que, se as isotermas forem representadas em termos das variáveis reduzidas (como na realidade fizemos na Fig. 1.20, sem, porém, mencionar este fato), as mesmas curvas são obtidas, quaisquer que sejam os gases. É este, exatamente, o conteúdo do princípio dos estados correspondentes, de modo que a equação de van der Waals é compatível com este princípio.

Atribuir muita importância a este êxito é um engano, pois outras equações de estado também são compatíveis com o princípio (Tabela 1.7). Na realidade, tudo de que necessitamos são dois parâmetros exercendo os papéis de a e b para que uma equação possa ser sempre transformada numa equação na forma reduzida. A observação de que os gases reais obedecem aproximadamente ao princípio é equivalente à afirmação de que as interações atrativa e repulsiva podem ser aproximadas, cada uma delas, em termos de um único parâmetro. A importância do princípio dos estados correspondentes não reside, portanto, na sua interpretação teórica, mas na maneira que proporciona de coordenar, num único diagrama (por exemplo, a Fig. 1.21 no lugar da Fig. 1.14), as propriedades de diversos gases.

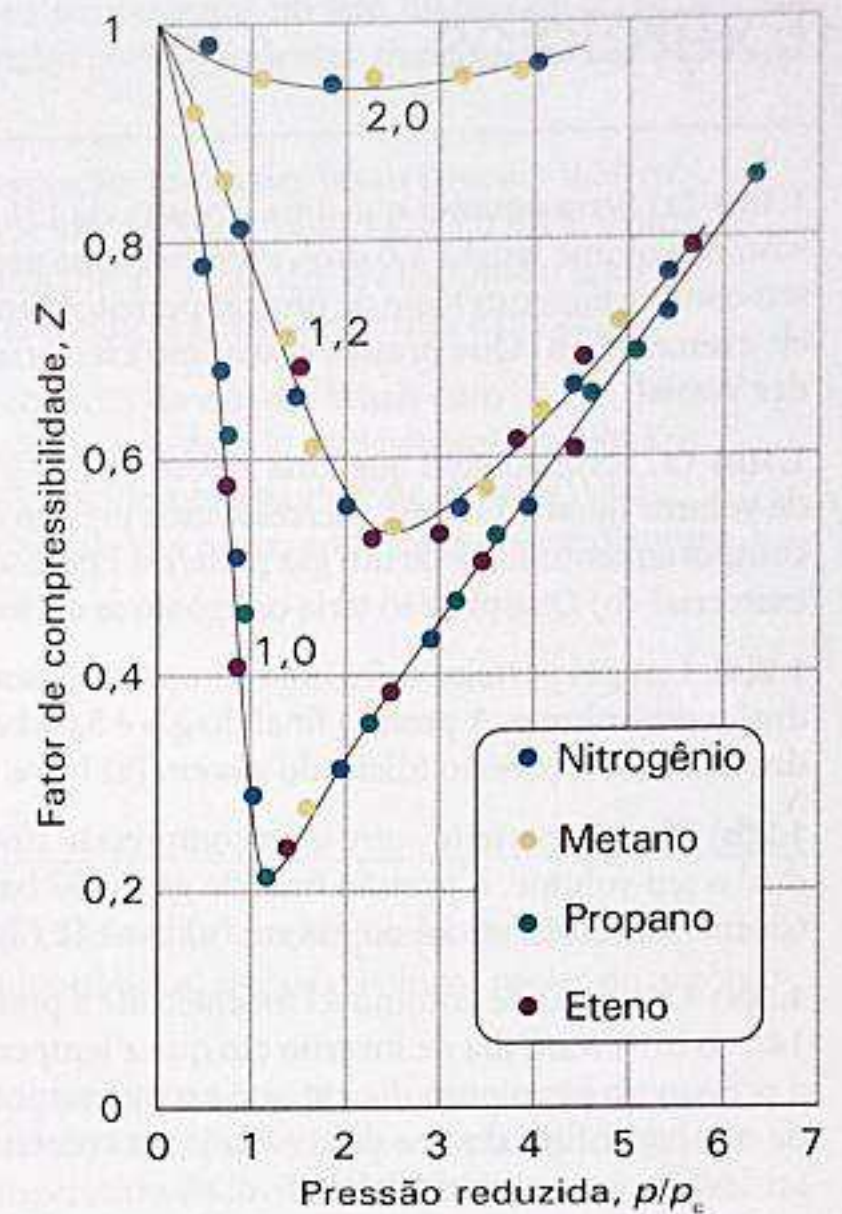



Fig. 1.21 Gráfico do fator de compressibilidade de quatro gases representado usando-se coordenadas reduzidas. As curvas estão assinaladas com a temperatura reduzida $T_r = T/T_c$. O uso de coordenadas reduzidas faz com que as curvas individuais de cada gás sejam reunidas numa única curva.

InterAtividade Existe um conjunto de condições em que o fator de compressibilidade de um gás de van der Waals passe por um mínimo? Se isso ocorrer, como a localização e o valor mínimo de Z dependem dos coeficientes a e b?

Lista das equações importantes

Propriedade	Equação	Comentário
Equação de estado	$p = f(n,V,T)$	
Lei do gás perfeito	$pV = nRT$	Válida para os gases reais no limite de $p \to 0$
Relação entre as escalas de temperatura	$T/\mathrm{K} = \theta/°\mathrm{C} + 273{,}15$	273,15 é o valor exato da escala de temperatura
Pressão parcial	$p_J = x_J p$	Válida para todos os gases
Equação de estado do virial	$pV_m = RT(1 + B/V_m + C/V_m^2 + \cdots)$	B, C dependem da temperatura
Equação de estado de van der Waals	$p = nRT/(V - nb) - a(n/V)^2$	a parametriza as atrações; b parametriza as repulsões

→ Para uma listagem das relações entre as equações principais, veja a Seção de Diagramas da Seção de Informações Gerais.

Questões teóricas

1.1 Explique como a equação de estado do gás perfeito pode ser obtida pela combinação da lei de Boyle, da lei de Charles e do princípio de Avogadro.

1.2 Explique o termo "pressão parcial" e explique por que a lei de Dalton é uma lei limite.

1.3 Explique como o fator de compressibilidade varia com a pressão e com a temperatura. Descreva como, através do fator de compressibilidade, podemos ter informações sobre as interações intermoleculares nos gases reais.

1.4 Qual é o significado das constantes críticas?

1.5 Descreva a formulação da equação de van der Waals e sugira uma demonstração que conduza a outra equação de estado presente na Tabela 1.7.

1.6 Explique como a equação de van der Waals leva em conta o comportamento crítico.

Exercícios

1.1(a) (a) Seria possível que uma amostra de 131 g de xenônio gasoso, num vaso de volume igual a 1,0 dm^3, exercesse uma pressão de 20 atm, a 25°C, se o seu comportamento fosse de um gás perfeito? Em caso negativo, que pressão ele exerceria? (b) Que pressão o xenônio exerceria se ele fosse um gás de van der Waals?

1.1(b) (a) Seria possível que uma amostra de 25 g de argônio gasoso, num vaso de volume igual a 1,5 dm^3, exercesse uma pressão de 2,0 bar, a 30°C, se o seu comportamento fosse de um gás perfeito? Em caso negativo, que pressão ele exerceria? (b) Que pressão teria o argônio se ele fosse um gás de van der Waals?

1.2(a) Um gás perfeito sofre uma compressão isotérmica que reduz de 2,20 dm^3 o seu volume. A pressão final do gás é 5,04 bar e o volume final é 4,65 dm^3. Calcule a pressão inicial do gás em (a) bar e (b) atm.

1.2(b) Um gás perfeito sofre uma compressão isotérmica que reduz de 1,80 dm^3 o seu volume. A pressão final do gás é 1,97 bar e o volume final é 2,14 dm^3. Calcule a pressão inicial do gás em (a) bar e (b) Torr.

1.3(a) Um pneu de automóvel foi cheio até a pressão de 24 lb in^{-2} (1,00 atm = 14,7 lb in^{-2}) num dia de inverno em que a temperatura era de −5°C. Qual será a pressão no pneu num dia em que a temperatura estiver em 35°C, na hipótese de não haver fuga do ar e de o volume ser constante? Que complicações devem ser levadas em conta na prática?

1.3(b) Uma amostra de hidrogênio gasoso tem a pressão de 125 kPa na temperatura de 23°C. Qual a pressão do gás na temperatura de 11°C?

1.4(a) Uma amostra de 255 mg de neônio ocupa 3,00 dm^3 a 122 K. Use a lei do gás perfeito para calcular a pressão do gás.

1.4(b) Para o aquecimento de uma casa são consumidos $4{,}00 \times 10^3$ m^3 de gás natural por ano. Admita que o gás seja o metano, CH_4, e que ele se comporte como um gás perfeito nas condições deste problema, que são 1,00 atm e 20°C. Qual a massa de gás consumida?

1.5(a) O volume interno de um sino de mergulho, no convés de uma embarcação, é de 3,0 m^3. Qual o volume ocupado pelo ar, no sino mergulhado, a uma profundidade de 50 m? Considere a massa específica média da água do mar como 1,025 g cm^{-3} e admita que a temperatura seja igual à temperatura na superfície.

1.5(b) Que diferença de pressão deve haver entre as pontas de um canudinho de refresco, vertical, de 15 cm, para aspirar um líquido aquoso com a massa específica de 1,0 g cm^{-3}?

1.6(a) Um manômetro consiste em um tubo em forma de U contendo um líquido. Um lado é conectado ao dispositivo e o outro está aberto para a atmosfera. A pressão dentro do dispositivo é determinada então a partir da diferença das alturas do líquido no tubo em U. Admita que o líquido seja a água, que a pressão externa seja 770 Torr e que o lado aberto esteja 10,0 cm mais baixo do que o lado conectado ao dispositivo. Qual é a pressão no dispositivo? (A massa específica da água a 25°C é 0,997 07 g cm^{-3}.)

1.6(b) Um manômetro semelhante ao que foi descrito no Exercício 1.6a continha mercúrio em vez de água. Admita que a pressão externa seja 760 Torr e que o lado aberto esteja 10,0 cm mais alto do que o lado conectado ao dispositivo. Qual é a pressão no dispositivo? (A massa específica do mercúrio a 25°C é 13,55 g cm^{-3}.)

1.7(a) Numa experiência para determinar um valor exato da constante dos gases perfeitos, R, um estudante aqueceu um vaso de 20,000 dm^3, cheio com 0,251 32 g de hélio gasoso, a 500°C, e mediu a pressão num manômetro de água, a 25°C, encontrando 206,402 cm de água. Calcule o valor de R a partir desses dados. (A massa específica da água, a 25°C, é 0,997 07 g cm^{-3}, e a construção de um manômetro é descrita no Exercício 1.6a.)

1.7(b) Os seguintes dados foram obtidos para o oxigênio a 273,15 K. A partir deles calcule o melhor valor da constante dos gases R e também o melhor valor da massa molar do O_2.

p/atm	0,750 000	0,500 000	0,250 000
$V_m/(dm^3\ mol^{-1})$	29,8649	44,8090	89,6384

1.8(a) A 500°C e 93,2 kPa, a massa específica do vapor de enxofre é 3,710 kg m^{-3}. Qual é a fórmula molecular do enxofre nessas condições?

1.8(b) A 100°C e 16,0 kPa, a massa específica do vapor de fósforo é 0,6388 kg m^{-3}. Qual é a fórmula molecular do fósforo nessas condições?

1.9(a) Calcule a massa de vapor de água presente numa sala de 400 m^3, com ar a 27°C, num dia em que a umidade relativa é 60%.

1.9(b) Calcule a massa de vapor de água presente numa sala de 250 m^3, com ar a 23°C, num dia em que a umidade relativa é 53%.

1.10(a) A massa específica do ar, a 0,987 bar e 27°C, é 1,146 kg m^{-3}. Calcule a fração molar e a pressão parcial do nitrogênio e do oxigênio, admitindo (a) que o ar é constituído exclusivamente por esses dois gases e (b) que o ar contém também 1,0% molar de Ar.

1.10(b) Uma mistura gasosa é constituída por 320 mg de metano, 175 mg de argônio e 225 mg de neônio. A pressão parcial do neônio, a 300 K, é 8,87 kPa. Calcule (a) o volume da mistura e (b) a pressão total da mistura.

1.11(a) A massa específica de um composto gasoso é 1,23 kg m^{-3}, a 330 K e 20 kPa. Qual a massa molar do composto?

1.11(b) Numa experiência para a determinação da massa molar de um gás, confinou-se uma amostra do gás num balão de vidro de 250 cm^3, sob pressão de 152 Torr e a 298 K. A massa do gás, corrigida do efeito do empuxo do ar, foi 33,5 mg. Qual é a massa molar do gás?

1.12(a) A massa específica do ar a −85°C é 1,877 g dm^{-3}, a 0°C é 1,294 g dm^{-3} e a 100°C é 0,946 g dm^{-3}. A partir desses dados, e admitindo que o ar obedece à lei de Charles, determine um valor para o zero absoluto de temperatura em graus Celsius.

1.12(b) Uma amostra de certo gás tem o volume de 20,00 dm^3, a 0°C e 1,000 atm. O gráfico dos dados experimentais do volume desta amostra contra a temperatura Celsius, θ, a pressão p constante, é uma reta com o coeficiente angular igual a 0,0741 dm^3 $(°C)^{-1}$. Estime, a partir exclusivamente desses dados (sem usar a lei dos gases perfeitos), o zero absoluto de temperatura em graus Celsius.

1.13(a) Calcule a pressão exercida por 1,0 mol de C_2H_6, comportando-se como (a) um gás perfeito, (b) um gás de van der Waals, quando está confinado nas seguintes condições: (i) a 273,15 K em 22,414 dm^3, (ii) a 1000 K em 100 cm^3. Use os dados da Tabela 1.6.

1.13(b) Calcule a pressão exercida por 1,0 mol de H_2S, comportando-se como (a) um gás perfeito, (b) um gás de van der Waals, quando está confinado nas seguintes condições: (i) a 273,15 K em 22,414 dm^3, (ii) a 500 K em 150 cm^3. Use os dados da Tabela 1.6.

1.14(a) Expresse os parâmetros de van der Waals a = 0,751 atm dm^6 mol^{-2} e b = 0,0226 dm^3 mol^{-1} em unidades básicas do SI.

1.14(b) Expresse os parâmetros de van der Waals a = 1,32 atm dm^6 mol^{-2} e b = 0,0436 dm^3 mol^{-1} em unidades básicas do SI.

1.15(a) Um gás a 250 K e 15 atm tem volume molar 12% menor do que o calculado pela lei dos gases perfeitos. Calcule (a) o fator de compressibilidade nestas condições e (b) o volume molar do gás. Que forças são dominantes no gás, as atrativas ou as repulsivas?

1.15(b) Um gás a 350 K e 12 atm tem o volume molar 12% maior do que o calculado pela lei dos gases perfeitos. Calcule (a) o fator de compressibilidade nestas condições e (b) o volume molar do gás. Que forças são dominantes no gás, as atrativas ou as repulsivas?

1.16(a) Num processo industrial, o nitrogênio é aquecido a 500 K num vaso de volume constante igual a 1,000 m^3. O gás entra no vaso a 300 K e 100 atm. A massa do gás é 92,4 kg. Use a equação de van der Waals para determinar a pressão aproximada do gás na temperatura de operação de 500 K. Para o nitrogênio, a = 1,352 dm^6 atm mol^{-2} e b = 0,0387 dm^3 mol^{-1}.

1.16(b) Os cilindros de gás comprimido são cheios, nos casos comuns, até a pressão de 200 bar. Qual seria o volume molar do oxigênio, nesta pressão e a 25°C, com base na equação (a) dos gases perfeitos e (b) de van der Waals? Para o oxigênio, a = 1,364 dm^6 atm mol^{-2} e $b = 3{,}19 \times 10^{-2}$ dm^3 mol^{-1}.

1.17(a) Admita que 10,0 mol de C_2H_6(g) estejam confinados num vaso de 4,860 dm^3, a 27°C. Estime a pressão do etano com (a) a equação dos gases perfeitos e (b) com a equação de van der Waals. Com o resultado do cálculo, estime o fator de compressibilidade. Para o etano, a = 5,507 dm^6 atm mol^{-2} e b = 0,0651 dm^3 mol^{-1}.

1.17(b) A 300 K e 20 atm, o fator de compressibilidade de um gás é 0,86. Calcule (a) o volume ocupado por 8,2 mmol do gás nessas condições e (b) o valor aproximado do segundo coeficiente do virial B a 300 K.

1.18(a) Um vaso de 22,4 dm^3 contém 2,0 mol de H_2 e 1,0 mol de N_2, a 273,15 K. Calcule (a) as frações molares de cada componente da mistura, (b) as respectivas pressões parciais e (c) a pressão total no vaso.

1.18(b) Um vaso de 22,4 dm^3 contém 1,5 mol de H_2 e 2,5 mol de N_2, a 273,15 K. Calcule (a) as frações molares de cada componente da mistura, (b) as respectivas pressões parciais e (c) a pressão total no vaso.

1.19(a) As constantes críticas do metano são p_c = 45,6 atm, V_c = 98,7 cm^3 mol^{-1} e T_c = 190,6 K. Calcule os parâmetros de van der Waals do gás e estime o raio das moléculas.

1.19(b) As constantes críticas do etano são $p_c = 48{,}20$ atm, $V_c = 148$ cm³ mol⁻¹ e $T_c = 305{,}4$ K. Calcule os parâmetros de van der Waals do gás e estime o raio das moléculas.

1.20(a) Com os parâmetros de van der Waals para o cloro, calcule os valores aproximados (a) da temperatura Boyle do cloro e (b) do raio da molécula de Cl_2, suposta esférica.

1.20(b) Com os parâmetros de van der Waals para o sulfeto de hidrogênio (Tabela 1.6, na *Seção de dados*), calcule os valores aproximados (a) da temperatura Boyle do gás e (b) do raio da molécula de H_2S, suposta esférica.

1.21(a) Determine a pressão e a temperatura em que 1,0 mol de (a) NH_3, (b) Xe, (c) He estarão em estados correspondentes ao de 1,0 mol de H_2 a 1,0 atm e 25°C.

1.21(b) Determine a pressão e a temperatura em que 1,0 mol de (a) H_2S, (b) CO_2, (c) Ar estarão em estados correspondentes ao de 1,0 mol de N_2 a 1,0 atm e 25°C.

1.22(a) Um certo gás segue a equação de van der Waals com $a = 0{,}50$ m⁶ Pa mol⁻². O seu volume é $5{,}00 \times 10^{-4}$ m³ mol⁻¹, a 273 K e 3,0 MPa. Com estas informações, calcule a constante b de van der Waals. Qual o fator de compressibilidade do gás nessas condições de temperatura e pressão?

1.22(b) Um certo gás segue a equação de van der Waals com $a = 0{,}76$ m⁶ Pa mol⁻². O seu volume é de $4{,}00 \times 10^{-4}$ m³ mol⁻¹, a 288 K e 4,0 MPa. Com esta informação, calcule a constante b de van der Waals. Qual o fator de compressibilidade do gás nessas condições de temperatura e pressão?

Problemas*

Problemas numéricos

1.1 Comunicação imaginária com os habitantes de Netuno revelou que eles têm uma escala de temperatura semelhante à Celsius, mas com base no ponto de fusão do hidrogênio (0°N) e no ponto de ebulição do hidrogênio (100°N), a substância mais comum em Netuno. Também se soube que os netunianos conhecem o comportamento dos gases perfeitos e que, no limite da pressão nula, sabem que o valor de pV é 28 dm³ atm a 0°N e 40 dm³ atm a 100°N. Qual o valor do zero absoluto de temperatura na escala netuniana?

1.2 Deduza a equação entre a pressão e a massa específica, ρ, de um gás perfeito de massa molar M. Verifique graficamente o resultado com os seguintes dados referentes ao éter dimetílico, a 25°C, mostrando que o comportamento de gás perfeito ocorre nas pressões baixas. Estime a massa molar do gás.

p/kPa	12,223	25,20	36,97	60,37	85,23	101,3
ρ/(kg m⁻³)	0,225	0,456	0,664	1,062	1,468	1,734

1.3 A lei de Charles também se escreve como $V = V_0(1 + \alpha\theta)$, em que θ é a temperatura Celsius, α é uma constante e V_0 é o volume da amostra do gás a 0°C. Para o nitrogênio a 0°C, obtiveram-se os seguintes valores de α:

p/Torr	749,7	599,6	333,1	98,6
$10^3\alpha$ /(°C)⁻¹	3,6717	3,6697	3,6665	3,6643

Com estes dados, estime o melhor valor do zero absoluto de temperatura na escala Celsius.

1.4 A massa molar de um novo fluorocarbono (um gás usado na refrigeração) foi determinada em uma microbalança para gás. O aparelho consiste em um balão de vidro fixado na extremidade de um travessão, que trabalha no interior de um vaso fechado. O travessão se apoia num cutelo e pode ser equilibrado pela variação da pressão do gás no vaso, o que provoca a variação do empuxo sobre o balão de vidro. Em uma certa experiência, o equilíbrio foi atingido quando a pressão do gás de refrigeração desconhecido era 327,10 Torr. Numa outra experiência com a mesma montagem, o equilíbrio foi atingido quando CHF_3 ($M = 70{,}014$ g mol⁻¹) foi injetado com uma pressão de 423,22 Torr. A repetição das duas experiências, com outro ajuste da balança, levou à pressão de 293,32 Torr para o gás de refrigeração e 427,22 Torr para o CHF_3. Qual a massa molar do fluorocarbono desconhecido? Sugira uma fórmula molecular para este composto.

1.5 Um termômetro de gás perfeito, a volume constante, exibe a pressão de 6,69 kPa na temperatura do ponto triplo da água (273,16 K). (a) Que variação de pressão mostra uma variação de 1,00 K nesta temperatura? (b) Que pressão corresponderá à temperatura de 100,00°C? (c) Que variação de pressão indica a variação de 1,00 K nessa última temperatura?

1.6 Um vaso de 22,4 dm³ tem inicialmente 2,0 mol de H_2 e 1,0 mol de N_2, a 273,15 K. Todo o H_2 reage com o N_2 suficiente para formar NH_3. Calcule as pressões parciais e a pressão total da mistura final.

1.7 Calcule o volume molar do cloro gasoso, a 350 K e 2,30 atm, com (a) a equação do gás perfeito e (b) com a equação de van der Waals. Use a resposta de (a) para calcular uma primeira aproximação do termo corretivo da atração e depois faça aproximações sucessivas para chegar à resposta de (b).

1.8 A 273 K, o argônio tem os seguintes coeficientes do virial: $B = -21{,}7$ cm³ mol⁻¹ e $C = 1200$ cm⁶ mol⁻², em que B e C são o segundo e terceiro coeficientes do virial no desenvolvimento de Z em potências de $1/V_m$. Admitindo que a lei dos gases perfeitos seja suficientemente exata para estimar o segundo e o terceiro termos da expansão, calcule o fator de compressibilidade do argônio a 100 atm e 273 K. Pelos resultados obtidos, estime o volume molar do argônio nas condições mencionadas.

1.9 Calcule o volume ocupado por 1,00 mol de N_2 com a equação de van der Waals na forma de expansão do virial (a) na temperatura crítica, (b) na temperatura Boyle e (c) na temperatura de inversão. Admita que a pressão seja, nos dois casos, de 10 atm. A que temperatura o gás tem comportamento mais próximo do de um gás perfeito? Use os seguintes dados: $T_c = 126{,}3$ K, $a = 1{,}390$ dm⁶ atm mol⁻², $b = 0{,}0391$ dm³ mol⁻¹.

1.10‡ O segundo coeficiente do virial do metano pode ser obtido, de forma aproximada, através da equação empírica $B'(T) = a + be^{-c/T^2}$, em que $a = -0{,}1993$ bar⁻¹, $b = 0{,}2002$ bar⁻¹ e $c = 1131$ K², com $300\text{ K} < T < 600\text{ K}$. Qual é o valor da temperatura Boyle para o metano?

1.11 A massa específica do vapor de água a 327,6 atm e 776,4 K é 133,2 kg m⁻³. Sabendo que para a água $T_c = 647{,}4$ K, $p_c = 218{,}3$ atm, $a = 5{,}464$ dm⁶ atm mol⁻², $b = 0{,}03049$ dm³ mol⁻¹ e $M = 18{,}02$ g mol⁻¹, calcule (a) o volume molar. Depois, calcule o fator de compressibilidade (b) a partir dos dados e (c) a partir do desenvolvimento da equação de van der Waals na forma da equação do virial.

1.12 O volume crítico de um certo gás é 160 cm³ mol⁻¹ e a pressão crítica é 40 atm. Estime a temperatura crítica admitindo que o gás obedece à equação de estado de Berthelot. Estime o raio das moléculas, supondo-as esféricas.

1.13 Estime os coeficientes a e b da equação de estado de Dieterici a partir das constantes críticas do xenônio. Calcule, então, a pressão exercida por 1,0 mol de Xe confinado num vaso de 1,0 dm³ a 25°C.

Problemas teóricos

1.14 Mostre que a equação de van der Waals leva a valores de $Z > 1$ e de $Z < 1$. Identifique as condições para as quais esses valores são obtidos.

1.15 Expresse a equação de van der Waals na forma de uma série do virial em $1/V_m$ e obtenha as equações de B e de C em função dos parâmetros a e b. O desenvolvimento em série que se usa é o de $(1-x)^{-1} = 1 + x + x^2 + \ldots$ Medidas feitas com o argônio levam a $B = -21{,}7$ cm³ mol⁻¹ e $C = 1200$ cm⁶ mol⁻², para os coeficientes do virial a 273 K. Quais os valores de a e de b da equação de estado de van der Waals para o argônio?

1.16‡ Obtenha a relação entre as constantes críticas e os parâmetros da equação de Dieterici. Mostre que $Z_c = 2e^{-2}$ e obtenha a forma reduzida da equação de estado de Dieterici. Compare as previsões feitas pelas equações de van der Waals e de Dieterici para o fator de compressibilidade crítico. Qual é o mais próximo dos valores experimentais normalmente encontrados?

1.17 Imagine a seguinte equação de estado:

$$p = \frac{RT}{V_m} - \frac{B}{V_m^2} + \frac{C}{V_m^3}$$

Mostre que esta equação leva ao comportamento crítico. Estime as constantes críticas do gás em termos de B e de C e determine a expressão do fator de compressibilidade crítico.

1.18 As Eqs. 1.19a e 1.19b são desenvolvimentos em série em p e em $1/V_m$, respectivamente. Determine a relação entre B, C e B', C'.

1.19 O segundo coeficiente do virial B' pode ser obtido pela medida da massa específica ρ de um gás numa série de pressões. O gráfico de p/ρ contra p é

* Os problemas assinalados com o símbolo ‡ foram propostos por Charles Trapp, Carmen Giunta e Marshall Cady.

retilíneo, com o coeficiente angular proporcional a B'. Use os dados do éter dimetílico do Problema 1.2 para estimar B' e B a 25°C.

1.20 A equação de estado de um certo gás é $p = RT/V_m + (a + bT)/V_m^2$, em que a e b são constantes. Calcule $(\partial V/\partial T)_p$.

1.21 As duas equações de estado seguintes são adotadas, às vezes, nos cálculos aproximados que envolvem gases: (gás A) $pV_m = RT(1 + b/V_m)$; (gás B) $p(V_m - b) = RT$. Admitindo que existam gases que obedecem rigorosamente a estas equações, seria possível liquefazer o gás A ou o gás B? Eles teriam uma temperatura crítica? Explique sua resposta.

1.22 Deduza a expressão do fator de compressibilidade de um gás cuja equação de estado é $p(V - nb) = nRT$, em que b e R são constantes. Se a pressão e a temperatura forem tais que $V_m = 10b$, qual o valor numérico do fator de compressibilidade?

1.23‡ A descoberta do argônio por Lorde Rayleigh e Sir William Ramsay foi propiciada pelas medidas de Rayleigh da massa específica do nitrogênio visando a uma determinação exata da massa molar do gás. Rayleigh preparou amostras de nitrogênio pela reação química de compostos nitrogenados. Em suas condições padrões, um balão de vidro, cheio com o "nitrogênio químico", tinha a massa de 2,2990 g. Depois, preparou outras amostras de nitrogênio pela remoção do oxigênio, do dióxido de carbono e do vapor de água do ar atmosférico. O mesmo balão mencionado, nas mesmas condições, cheio com este "nitrogênio atmosférico", tinha a massa de 2,3102 g [Lorde Rayleigh, *Royal Institution Proceedings* **14**, 524 (1895)]. Conhecendo-se as massas molares exatas do nitrogênio e do argônio, estime a fração molar do argônio no "nitrogênio atmosférico" na hipótese de o "nitrogênio químico" ser nitrogênio puro e o outro uma mistura de nitrogênio e argônio.

1.24‡ Uma substância elementar e bem conhecida, como o argônio, ainda é objeto de bastante pesquisa. Stewart e Jacobsen publicaram uma revisão das propriedades termodinâmicas do argônio [R.B. Stewart e R.T. Jacobsen, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**, 639 (1989)], entre as quais a seguinte isoterma a 300 K:

p/MPa	0,4000	0,5000	0,6000	0,8000	1,000
V_m/(dm³ mol⁻¹)	6,2208	4,9736	4,1423	3,1031	2,4795
p/MPa	1,500	2,000	2,500	3,000	4,000
V_m/(dm³ mol⁻¹)	1,6483	1,2328	0,98357	0,81746	0,60998

(a) Calcule o segundo coeficiente do virial, B, nessa temperatura. (b) Utilizando um programa de ajuste não linear de dados, estime o terceiro coeficiente do virial, C, na temperatura mencionada.

Aplicações: às ciências ambientais

1.25 A poluição atmosférica é um problema que tem despertado muita atenção. Entretanto, nem toda a poluição é proveniente da atividade industrial. Erupções vulcânicas podem ser uma fonte significativa da poluição do ar. O vulcão Kilauea no Havaí emite de 200-300 t de SO_2 por dia. Se este gás é emitido a 800°C e 1,0 atm, que volume de gás é emitido?

1.26 O ozônio é um gás presente em pequena quantidade no ar atmosférico e que desempenha um papel importante na proteção da superfície da Terra contra a nociva radiação ultravioleta. A abundância do ozônio é geralmente expressa em *unidades Dobson*, definida como a espessura, em milésimos de um centímetro, de uma coluna de gás se este fosse coletado como um gás puro a 1,00 atm e 0°C. Que quantidade de O_3 (em mols) é encontrada numa coluna de atmosfera com uma seção reta de 1,00 dm² se a abundância é de 250 unidades Dobson (um valor típico em latitudes médias)? No buraco de ozônio sobre a Antártica, a abundância da coluna cai abaixo de 100 unidades Dobson; quantos mols de ozônio são encontrados nesta coluna de ar sobre uma área de 1,00 dm²? A maioria do ozônio atmosférico é encontrada entre 10 e 50 km acima da superfície da Terra. Se este ozônio estiver espalhado uniformemente por essa porção da atmosfera, qual é a concentração molar média que corresponde (a) a 250 unidades Dobson, (b) a 100 unidades Dobson?

1.27 A fórmula barométrica relaciona a pressão de um gás de massa molar M em uma altitude h com a sua pressão p_0 ao nível do mar. Deduza esta relação mostrando que a variação infinitesimal dp da pressão devido a uma variação dh na altitude, onde a massa específica do gás é ρ, é dada por $dp = -\rho g\,dh$. Lembre-se de que ρ depende da pressão. Calcule (a) a diferença de pressão entre o topo e a base de um vaso de laboratório de altura igual a 15 cm, e (b) a pressão atmosférica externa a uma altitude típica de voo de um avião (11 km) quando a pressão ao nível do solo é 1,0 atm.

1.28 Ainda hoje em dia usam-se balões com a finalidade de monitorar os fenômenos meteorológicos e a química da atmosfera. É possível investigar alguns aspectos técnicos das ascensões em balões usando a lei do gás perfeito. Imaginemos que um balão tenha o raio de 3,0 m e que seja esférico. (a) Que quantidade de H_2 (em mols) é necessária para encher o balão até a pressão de 1,0 atm, na temperatura ambiente de 25°C, ao nível do mar? (b) Que massa o balão pode elevar, no nível do mar, sendo 1,22 kg m⁻³ a massa específica do ar? (c) Que carga o mesmo balão pode elevar se estiver usando He em lugar do H_2?

1.29‡ O problema anterior pode ser resolvido mais facilmente com o princípio de Arquimedes, que afirma que a força do empuxo é igual ao peso do volume do ar deslocado menos o peso do balão. Prove o princípio de Arquimedes a partir da fórmula barométrica. *Sugestão:* Admita uma forma simples para o balão, por exemplo, um cilindro circular reto de área de seção reta A e altura h.

1.30‡ Os clorofluorocarbonos, como o CCl_3F e o CCl_2F_2, foram associados ao buraco na camada de ozônio na Antártica. Em 1994, estes gases foram encontrados em quantidades correspondentes a 261 e 509 partes por trilhão (10^{12}) em volume [World Resources Institute, *World resources* (1996-1997)]. Calcule as concentrações molares dos dois casos (a) nas condições típicas na troposfera nas latitudes intermediárias, isto é, 10°C e 1,0 atm, e (b) nas condições da estratosfera na Antártica, 200 K e 0,050 atm.

1.31‡ A composição da atmosfera é de aproximadamente 80% em nitrogênio e 20% em oxigênio, por massa. A que altura acima da superfície da Terra a atmosfera seria de 90% em nitrogênio e 10% em oxigênio, por massa? Suponha que a temperatura da atmosfera é constante a 25°C. Qual é a pressão da atmosfera a essa altura?

REVISÃO DE MATEMÁTICA 1

Diferenciação (ou derivação) e integração

As velocidades de variação das funções – as inclinações ou coeficientes angulares de suas curvas – são discutidas de forma mais apropriada em termos do cálculo infinitesimal. A inclinação de uma função, assim com a inclinação de uma colina, é obtida dividindo-se a elevação da colina pela distância horizontal (Fig. RM1.1). Porém, como a inclinação pode variar de ponto para ponto, devemos fazer a distância horizontal entre os pontos tão pequena quanto possível. Na realidade, fazemos com que ela se torne infinitesimalmente pequena – vem daí o nome cálculo *infinitesimal*. Os valores de uma função f em dois pontos x e $x + \delta x$ são $f(x)$ e $f(x + \delta x)$, respectivamente. Portanto, a inclinação, ou o coeficiente angular, da função f em x é a distância vertical, que escrevemos como δf, dividida pela distância horizontal, que escrevemos como δx:

$$\text{Coeficiente angular} = \frac{\text{Distância vertical}}{\text{Distância horizontal}} = \frac{\delta f}{\delta x} = \frac{f(x+\delta x) - f(x)}{\delta x} \qquad \text{(RM1.1)}$$

O coeficiente angular é obtido exatamente no próprio valor de x fazendo com que a distância horizontal se torne praticamente igual a zero. Esta condição é escrita como lim $\delta x \to 0$. Neste limite, o δ é substituído por um d, e escrevemos

$$\text{Coeficiente angular em } x = \frac{df}{dx} = \lim_{\delta x \to 0}\left(\frac{f(x+\delta x) - f(x)}{\delta x}\right) \qquad \text{(RM1.2)}$$

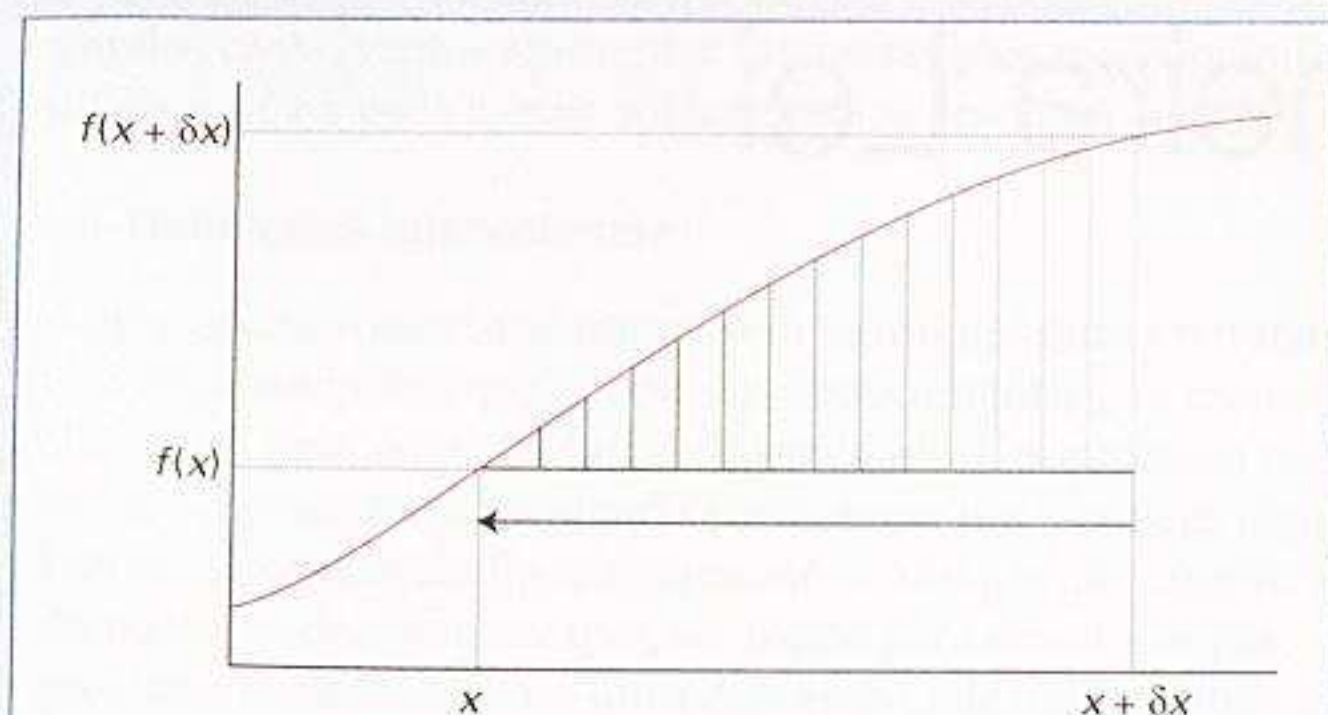



Fig. RM1.1 A inclinação, ou o coeficiente angular, de $f(x)$ em x, df/dx, é obtida fazendo-se uma série de aproximações no valor de $f(x + \delta x) - f(x)$ dividido pela variação de x, representada por δx, e permitindo-se que δx tenda a 0 (como é representado pelas linhas verticais que ficam cada vez mais próximas de x).

Para calcular o coeficiente angular de qualquer função, trabalhamos na expressão à direita: este processo é chamado de **diferenciação**, ou derivação, e a expressão para df/dx é a **derivada** da função f em relação à variável x. Algumas derivadas importantes são dadas na contracapa deste livro. A maioria das funções encontradas na química pode ser diferenciada, ou derivada, usando-se as seguintes regras (observe-se que, nessas expressões, as derivadas df/dx são escritas como df).

Regra 1 Para duas funções f e g:

$$d(f+g) = df + dg \qquad \text{[RM1.3]}$$

Regra 2 (regra do produto) Para duas funções f e g:

$$d(fg) = fdg + gdf \qquad \text{[RM1.4]}$$

Regra 3 (regra do quociente) Para duas funções f e g:

$$d\frac{f}{g} = \frac{1}{g}df - \frac{f}{g^2}dg \qquad \text{[RM1.5]}$$

Regra 4 (regra da cadeia) Para uma função $f(g)$ em que $g = g(t)$:

$$\frac{df}{dt} = \frac{df}{dg}\frac{dg}{dt} \qquad \text{[RM1.6]}$$

A área sob o gráfico de qualquer função f é determinada pelas técnicas de **integração**. Por exemplo, a área sob o gráfico da função f na Fig. RM1.2 pode ser escrita como o valor de f num ponto multiplicado pela largura da região, δx, e então somando-se todos esses produtos $f(x)\delta x$ para todas as regiões:

$$\text{Área entre } a \text{ e } b = \Sigma f(x)\delta x$$

Quando δx se torna infinitesimalmente pequena, e é escrita neste caso como dx, a soma passa a ser de um número infinito de retângulos; nesta condição escrevemos

$$\text{Área entre } a \text{ e } b = \int_a^b f(x)dx \qquad \text{[RM1.7]}$$

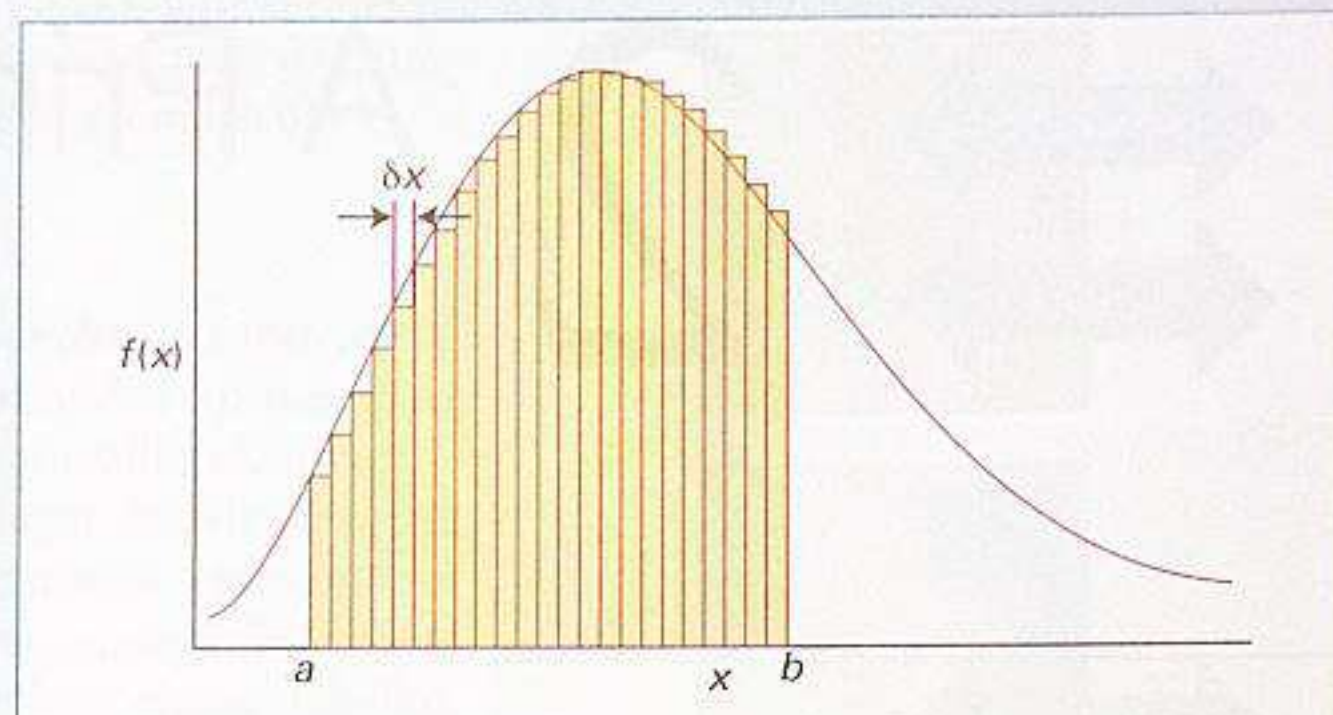



Fig. RM1.2 A área sombreada é igual à integral definida de $f(x)$ entre os limites a e b.

O símbolo S alongado na direita é chamado de **integral** da função f. Quando escrito como $\int$ somente, é a **integral indefinida** da função. Quando escrita com limites (como na expressão anterior), é a **integral definida** da função. A integral definida é a integral indefinida determinada no limite superior (b) menos a integral indefinida determinada no limite inferior (a). O **valor médio** de uma função $f(x)$ no intervalo entre $x = a$ e $x = b$ é

$$\text{Valor médio de } f(x) \text{ entre } a \text{ e } b = \frac{1}{b-a}\int_a^b f(x)dx \qquad \text{[RM1.8]}$$

O **teorema do valor médio** afirma que uma função contínua passa por seu valor médio pelo menos uma vez no intervalo.

A integração é o inverso da diferenciação. Isto é, se integrarmos uma função e então diferenciarmos o resultado, voltamos à função original. Algumas integrais importantes são apresentadas na contracapa deste livro. Muitas outras formas padrões podem ser encontradas em tabelas, sendo também possível calcular integrais definidas e indefinidas através de programas matemáticos. Duas técnicas de integração úteis são:

Técnica 1 (integração por partes) Para duas funções f e g:

$$\int f\frac{dg}{dx}dx = fg - \int g\frac{df}{dx}dx \qquad \text{[RM1.9]}$$

Técnica 2 (método das frações parciais) Para resolver uma integral da forma

$$\int \frac{1}{(a-x)(b-x)}dx$$

em que a e b são constantes, escrevemos

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{b-a}\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x}\right)$$

e integramos a expressão à direita. Segue que

$$\int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{b-a}\left[\int \frac{dx}{a-x} - \int \frac{dx}{b-x}\right]$$

$$= \frac{1}{b-a}\left(\ln\frac{1}{a-x} - \ln\frac{1}{b-x}\right) + \text{constante} \qquad \text{[RM1.10]}$$

2 A Primeira Lei

Neste capítulo são introduzidos alguns dos conceitos fundamentais da termodinâmica. O foco da exposição é a conservação da energia – a observação experimental de que a energia não pode ser destruída nem criada – e mostra, também, como este princípio de conservação se aplica no acompanhamento das variações de energia nos processos físicos e químicos. Boa parte deste capítulo é dedicada ao exame das formas pelas quais um sistema pode trocar energia com suas vizinhanças em termos do trabalho que ele pode efetuar, ou nele ser efetuado, ou do calor que ele pode desprender ou absorver. O conceito mais importante do capítulo é o da entalpia, propriedade muito útil para realizar o balanço térmico de processos físicos e de reações químicas que ocorram a pressão constante. Neste capítulo, começamos também a descobrir o poder da termodinâmica mostrando como estabelecer relações entre diferentes propriedades de um sistema. Veremos que um dos aspectos mais úteis da termodinâmica é a possibilidade de que o valor de uma propriedade seja obtido indiretamente através da combinação dos valores medidos de outras propriedades. As relações que deduziremos também permitem a análise da liquefação dos gases e o estabelecimento de uma relação entre as capacidades caloríficas de uma substância sob diversas condições.

O desprendimento de energia pode ser usado para produzir calor, como na queima de um combustível num forno; para proporcionar trabalho mecânico, como na queima de um combustível em um motor; e para gerar trabalho elétrico, como numa reação química que impele elétrons através de um circuito. Encontramos, na química, reações que podem ser controladas para proporcionar calor e trabalho, reações que liberam energia que se desperdiça, mas produzem substâncias desejáveis, e reações que constituem os processos da vida. A **termodinâmica**, o estudo das transformações da energia, leva à discussão quantitativa de todos esses efeitos e propicia que predições úteis sejam feitas.

Os conceitos fundamentais

Nas investigações em termodinâmica, o universo se divide em duas partes: o sistema e as vizinhanças do sistema. O **sistema** é a parte do universo em que estamos interessados. Pode ser o vaso de uma reação, um motor, uma célula eletroquímica, uma célula biológica etc. As **vizinhanças** são a parte externa do sistema onde fazemos as medidas. O tipo de sistema depende das características da fronteira que separa o sistema de suas vizinhanças (Fig. 2.1). Se matéria pode ser transferida através da fronteira entre o sistema e as suas vizinhanças, o sistema é classificado como **aberto**. Se a matéria não pode passar através das fronteiras, o sistema é **fechado**. Os sistemas abertos, e também os fechados, podem trocar energia com as suas vizinhanças. Por exemplo, um sistema fechado pode se expandir e, assim, elevar um peso situado nas suas vizinhanças; um sistema fechado também pode transferir calor para as vizinhanças, se estas estiverem em temperatura mais baixa. Um **sistema isolado** é um sistema fechado que não tem contato mecânico nem térmico com suas vizinhanças.

2.1 Trabalho, calor e energia

Pontos fundamentais (a) O trabalho é feito para realizar movimento contra uma força que se opõe ao deslocamento; energia é a capacidade de efetuar trabalho. (b) Calor é a transferência de energia que utiliza o movimento caótico das moléculas; trabalho é a transferência de energia que utiliza um movimento ordenado.

Embora a termodinâmica lide com observações sobre sistemas macroscópicos, ela é enriquecida pela compreensão das origens moleculares dessas observações. Em cada

um dos casos, vamos apresentar as observações macroscópicas sobre as quais a termodinâmica é baseada e mais adiante vamos descrever suas interpretações moleculares.

(a) Definições operacionais

A propriedade física fundamental em termodinâmica é o trabalho: **trabalho** é movimento contra uma força que se opõe ao deslocamento. Um exemplo simples é o processo de elevar um peso contra a força da gravidade. Um processo realiza trabalho se, em princípio, ele pode ser aproveitado para elevar um peso em algum lugar das vizinhanças. Um exemplo de trabalho é a expansão de um gás que empurra um pistão: o movimento do pistão pode, em princípio, ser usado para elevar um peso. Uma reação química que gera uma corrente elétrica que passa através de uma resistência também efetua trabalho, pois a mesma corrente pode ser conduzida através de um motor e usada para provocar a elevação de um peso.

A **energia** de um sistema é a sua capacidade de efetuar trabalho. Quando se efetua trabalho sobre um sistema que não pode trocar energia de outra forma que não esta (por exemplo, comprimindo um gás ou alongando uma mola), a capacidade do sistema de efetuar trabalho aumenta; em outras palavras, a energia do sistema aumenta. Quando o sistema efetua trabalho (quando o pistão é empurrado ou quando a mola retorna ao comprimento inicial), há redução da energia do sistema, diminuindo a sua capacidade de efetuar trabalho.

Muitas experiências mostram que a energia de um sistema pode ser modificada por maneiras que não envolvem trabalho. Quando a energia de um sistema se altera como resultado da diferença de temperatura entre o sistema e suas vizinhanças, dizemos que a energia foi transferida na forma de **calor**. Quando se aquece a água (o sistema) contida num bécher por meio de um aquecedor, a capacidade do sistema de efetuar trabalho aumenta, pois a água quente pode ser usada para efetuar mais trabalho do que a fria. Nem todas as fronteiras permitem a transferência deste tipo de energia, mesmo havendo diferença de temperatura entre o sistema e suas vizinhanças. Fronteiras que permitem a transferência de energia como calor são chamadas de **diatérmicas**; as que não permitem, são chamadas de **adiabáticas**.

Um **processo exotérmico** é um processo que libera energia para as vizinhanças na forma de calor. Todas as reações de combustão são exotérmicas. Um **processo endotérmico** é um processo que absorve energia na forma de calor a partir das vizinhanças. Um exemplo de processo endotérmico é a vaporização da água. Para evitar muitos rodeios, dizemos que em um processo a energia é transferida "como calor" para as vizinhanças e que em um processo endotérmico a energia é transferida "como calor" das vizinhanças para o sistema. Entretanto, nunca se deve esquecer de que calor é um processo (a transferência de energia devido a uma diferença de temperatura), não uma propriedade. Quando um processo endotérmico ocorre num sistema com fronteiras diatérmicas, há entrada de energia no sistema, na forma de calor, para restaurar a temperatura àquela das vizinhanças. Um processo exotérmico, num sistema diatérmico semelhante, provoca liberação de energia, na forma de calor, para as vizinhanças. Quando um processo endotérmico ocorre num sistema com fronteiras adiabáticas, a temperatura do sistema diminui; um processo exotérmico, no mesmo sistema, provoca elevação da temperatura do sistema. Esses efeitos estão esquematizados na Fig. 2.2.

Aberto
Matéria
Energia
(a)
Fechado
(b)
Isolado
(c)

Fig. 2.1 (a) Um sistema aberto pode trocar matéria e energia com as suas vizinhanças. (b) Um sistema fechado pode trocar energia com as vizinhanças, mas não, matéria. (c) Um sistema isolado não troca nem energia nem matéria com as vizinhanças.

(b) Interpretação molecular do calor e trabalho

Em termos moleculares, o calor é a transferência de energia que faz uso do movimento caótico (aleatório) das moléculas. O movimento desordenado das moléculas é denominado **movimento térmico**. O movimento térmico das moléculas nas vizinhanças quentes de um sistema frio estimula a movimentação mais vigorosa das moléculas do sistema e, em virtude disso, a energia do sistema aumenta. Quando o sistema aquece as suas vizinhanças, são as moléculas do sistema que estimulam o movimento térmico das moléculas nas vizinhanças (Fig. 2.3).

Ao contrário, o trabalho é a transferência de energia que faz uso do movimento organizado (Fig. 2.4). Quando há elevação ou abaixamento de um peso, os respectivos átomos se deslocam de maneira organizada (para cima ou para baixo). Os átomos de uma mola se deslocam de forma ordenada quando a mola é comprimida ou distendida; os elétrons numa corrente elétrica se deslocam ordenadamente numa direção quando a corrente flui. Quando um sistema realiza trabalho sobre suas vizinhanças, ele provoca o movimento organizado dos átomos ou elétrons da vizinhança. Da mesma forma, quando se faz trabalho sobre o sistema, as moléculas das vizinhanças transferem energia

Processo endotérmico
Processo exotérmico
(a) (b)

Calor
Processo endotérmico
Calor
Processo exotérmico
(c) (d)

Fig. 2.2 (a) Quando um processo endotérmico ocorre num sistema com fronteiras adiabáticas, a temperatura do sistema cai; (b) se o processo for exotérmico, então a temperatura do sistema se eleva. (c) Quando ocorre um processo endotérmico num sistema com fronteiras diatérmicas, há entrada de energia no sistema, na forma de calor, a partir das vizinhanças, e a temperatura do sistema permanece inalterada. (d) Se o processo for exotérmico, a energia é liberada como calor, e o processo é isotérmico.

Vizinhanças
Energia Energia Energia
Sistema

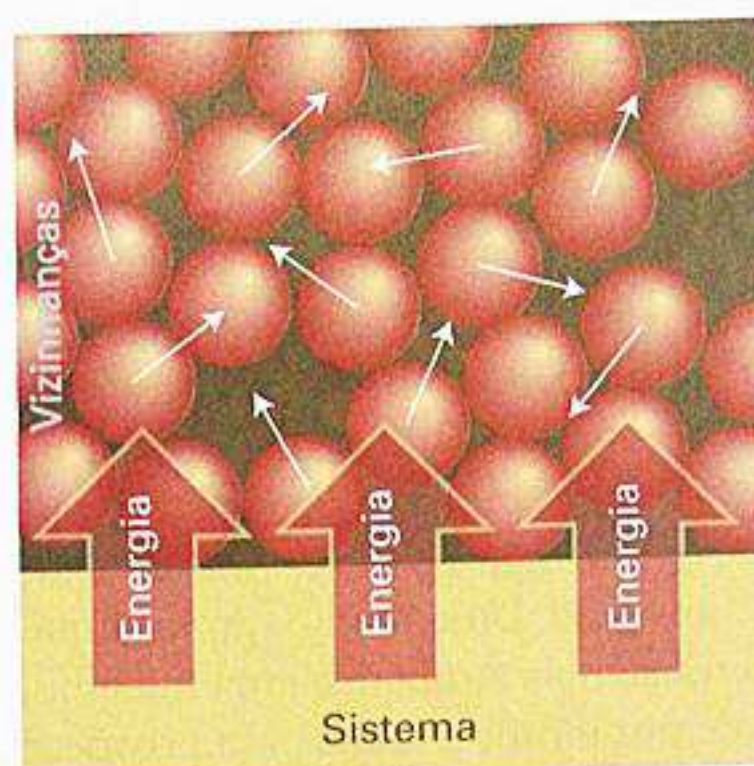



Fig. 2.3 Quando há transferência de energia, na forma de calor, do sistema para as vizinhanças, a energia transferida estimula o movimento caótico dos átomos das vizinhanças. A transferência de energia das vizinhanças para o sistema se faz à custa do movimento caótico (agitação térmica) dos átomos das vizinhanças.

Vizinhanças
Energia Energia Energia
Sistema

Fig. 2.4 Quando um sistema efetua trabalho, ele estimula o movimento ordenado nas vizinhanças. Por exemplo, os átomos que são vistos aqui podem ser parte de um peso que está sendo levantado. O movimento ordenado dos átomos num peso que cai efetua trabalho sobre o sistema.

de maneira organizada para o sistema, como acontece com os átomos de um peso que é abaixado, ou quando uma corrente de elétrons circula num condutor.

A distinção entre trabalho e calor se faz nas vizinhanças. O fato de um peso caindo poder estimular o movimento térmico das moléculas do sistema é irrelevante para se fazer a distinção entre calor e trabalho; o trabalho é identificado como a transferência de energia que faz uso do movimento organizado dos átomos (ou moléculas) das vizinhanças. O calor é identificado como a transferência de energia que faz uso do movimento térmico das partículas nas vizinhanças do sistema. Por exemplo, na compressão adiabática de um gás, o trabalho é efetuado quando as partículas do peso responsável pela compressão se deslocam de maneira ordenada; o efeito da compressão é o de acelerar as moléculas do gás para velocidades médias mais elevadas do que no início. Como as colisões entre as moléculas rapidamente tornam suas direções aleatórias, o movimento ordenado dos átomos do peso, na realidade, estimula o movimento térmico do gás. O que observamos é a queda do peso, a movimentação ordenada dos seus átomos, e dizemos que se faz trabalho sobre o sistema, embora se esteja estimulando o movimento térmico.

2.2 A energia interna

Pontos fundamentais **A energia interna, a energia total de um sistema, é uma função de estado. (a) O teorema da equipartição pode ser usado para estimar a contribuição dos modos clássicos de movimento para a energia interna. (b) A Primeira Lei estabelece que a energia interna de um sistema isolado é constante.**

Um breve comentário

A energia interna não inclui a energia cinética que surge do movimento do sistema como um todo, como, por exemplo, a energia cinética da Terra na sua órbita ao redor do Sol. Ou seja, a energia interna é a energia "do interior" do sistema.

A energia total de um sistema, na termodinâmica, é denominada **energia interna**, U. Esta energia é a energia cinética e potencial total das moléculas que compõem o sistema. A variação de energia interna quando um sistema passa do estado inicial i, com energia interna U_i, para o estado final f, com energia interna U_f é simbolizada por ΔU:

$$\Delta U = U_f - U_i \qquad [2.1]$$

No estudo da termodinâmica, usamos a convenção de que $\Delta X = X_f - X_i$, em que X é uma propriedade do sistema (uma "função de estado").

A energia interna é uma **função de estado**, pois o seu valor depende exclusivamente do estado atual em que está o sistema e não depende da forma pela qual o sistema chegou a este estado. Em outras palavras, é uma função das propriedades que identificam o estado em que está o sistema. A alteração de qualquer variável de estado, como a pressão, provoca uma modificação da energia interna. A energia interna é uma propriedade extensiva. O fato de a energia interna ser uma função de estado tem consequências da maior importância, como veremos na Seção 2.10.

A energia interna é uma propriedade extensiva do sistema (Seção F.3), e é medida em joules (1 J = 1 kg m^2 s^{-2}, Seção F.4). A energia interna molar, U_m, é a energia interna dividida pela quantidade de substância (número de mols) no sistema, $U_m = U/n$; é uma propriedade intensiva, normalmente expressa em quilojoules por mol (kJ mol^{-1}).

(a) Interpretação molecular da energia interna

Uma molécula tem um certo número de graus de liberdade, tais como a sua capacidade em se transladar (deslocar o seu centro de massa através do espaço), girar em torno do seu centro de massa ou vibrar (quando seus comprimentos e ângulos de ligação variam, mas seu centro de massa permanece sem se mover). Muitas propriedades físicas e químicas dependem da energia associada com cada um desses modos de movimento. Por exemplo, uma ligação química pode romper se nela for concentrada uma grande quantidade de energia, por exemplo, como uma vibração vigorosa.

O "teorema da equipartição" da mecânica clássica foi apresentado na Seção F.5. Segundo ele, a energia média de cada contribuição quadrática para a energia é igual a $\frac{1}{2}kT$. Como foi visto na Seção F.5, a energia média dos átomos livres para se mover em três dimensões é $\frac{3}{2}kT$, e a energia total de um gás perfeito monoatômico é $\frac{3}{2}NkT$, ou $\frac{3}{2}nRT$ (pois $N = nN_A$ e $R = N_Ak$). Portanto, podemos escrever

$$U_m(T) = U_m(0) + \frac{3}{2}RT \quad \text{(gás monoatômico; somente translação)} \quad (2.2a)$$

em que $U_m(0)$ é a energia interna molar quando $T = 0$, ou seja, quando todo movimento de translação desapareceu e a única contribuição para a energia interna provém da estrutura interna dos átomos. Essa equação mostra que a energia interna de um gás perfeito aumenta linearmente com a temperatura. A 25°C, $\frac{3}{2}RT = 3{,}7$ kJ mol^{-1}, de modo que o movimento translacional contribui com cerca de 4 kJ mol^{-1} para a energia interna molar de um gás constituído por átomos ou moléculas.

Quando o gás consiste em moléculas poliatômicas, necessitamos levar em conta o efeito da rotação e da vibração. Uma molécula linear, tal como a do N_2 e do CO_2, pode girar em torno de dois eixos perpendiculares à reta que passa pelos átomos (Fig. 2.5), de modo que ela tem dois modos rotacionais de movimento, cada um dos quais contribuindo com um termo $\frac{1}{2}kT$ para a energia interna. Portanto, a energia rotacional média é kT e a contribuição rotacional para a energia interna molar é RT. Adicionando as contribuições translacional e rotacional, obtemos

$$U_m(T) = U_m(0) + \frac{5}{2}RT \quad \text{(molécula linear; somente translação e rotação)} \quad (2.2b)$$

Uma molécula não linear, tal como CH_4 ou H_2O, pode girar em torno de três eixos e, do mesmo modo que antes, cada modo de movimento contribui com um termo $\frac{1}{2}kT$ para a energia interna. Portanto, a energia rotacional média é $\frac{3}{2}kT$ e há uma contribuição de $\frac{3}{2}RT$ para a energia interna molar da molécula. Isto é,

$$U_m(T) = U_m(0) + 3RT \quad \text{(molécula não linear; somente translação e rotação)} \quad (2.2c)$$

A energia interna aumenta agora duas vezes mais rapidamente com a temperatura em comparação com o gás monoatômico. Em outras palavras: para um gás, que consiste em 1 mol de moléculas não lineares, sofrer o mesmo aumento de temperatura que 1 mol de um gás monoatômico, deve-se fornecer duas vezes mais energia. As moléculas não vibram apreciavelmente à temperatura ambiente e, em primeira aproximação, a contribuição das vibrações moleculares para a energia interna é insignificante, exceto para moléculas muito grandes, como polímeros e macromoléculas biológicas.

Nenhuma das expressões obtidas anteriormente depende do volume ocupado pelas moléculas. Não há interações intermoleculares em um gás perfeito, de modo que a distância entre as moléculas não tem efeito sobre a energia. Isto é, *a energia interna de um gás perfeito é independente do volume que ele ocupa*. A energia interna de moléculas que interagem entre si em fases condensadas tem uma contribuição da energia potencial dessa interação. Entretanto, não se pode escrever uma expressão geral simples para essa interação. Ainda assim, o aspecto molecular fundamental é que, à medida que a temperatura de um sistema aumenta, a energia interna cresce ao passo que os modos de movimento se tornam mais excitados.

(a) $\frac{1}{2}kT$ $\frac{1}{2}kT$

(b) $\frac{1}{2}kT$ $\frac{1}{2}kT$ $\frac{1}{2}kT$

Fig. 2.5 Modos rotacionais de moléculas e as energias médias correspondentes em uma temperatura T. (a) Uma molécula linear pode girar em torno de dois eixos perpendiculares à reta que passa pelos átomos. (b) Uma molécula não linear pode girar em torno de três eixos perpendiculares.

(b) A formulação da Primeira Lei

Observa-se experimentalmente que a energia interna de um sistema pode ser alterada seja pelo trabalho efetuado sobre o sistema, seja pelo aquecimento do sistema. Embora saibamos como a transferência de energia foi feita (pois podemos observá-la quando um

peso é elevado ou abaixado nas vizinhanças, indicando uma transferência de energia na forma de trabalho, ou quando um pedaço de gelo se funde nas vizinhanças, indicando uma transferência de energia como calor), o sistema é indiferente ao modo que foi utilizado. *O calor e o trabalho são maneiras equivalentes de se alterar a energia interna de um sistema.* Consideremos o sistema como um banco: ele recebe depósitos em qualquer das duas moedas, mas guarda suas reservas como energia interna. Observa-se experimentalmente, também, que, se um sistema estiver isolado das suas vizinhanças, não haverá alteração da energia interna. Essas observações são, atualmente, conhecidas como a **Primeira Lei da termodinâmica**, que pode ser expressa do seguinte modo:

A energia interna de um sistema isolado é constante. Primeira Lei da termodinâmica

Não podemos usar o sistema para efetuar trabalho, deixá-lo isolado e depois voltar ao sistema esperando que esteja no seu estado original, pronto para efetuar o mesmo trabalho outra vez. Um forte indício desta propriedade é a impossibilidade, até hoje verificada, da construção de um "moto perpétuo de primeira espécie", uma máquina capaz de efetuar trabalho sem consumir combustível ou outra fonte de energia.

Estas observações podem ser resumidas como segue. Se w for o trabalho feito sobre um sistema, se q for a energia transferida como calor para um sistema e se ΔU for a variação da energia interna do sistema, então segue-se que

$$\Delta U = q + w \qquad (2.3)$$

Formulação matemática da Primeira Lei

A Eq. 2.3 resume a equivalência entre o calor e o trabalho e mostra que a energia interna é constante num sistema isolado (para o qual $q = 0$ e $w = 0$). A equação mostra que a variação da energia interna de um sistema fechado é igual à energia que passa, como calor ou trabalho, através das suas fronteiras. Nesta expressão, está implícita a chamada "convenção aquisitiva", que faz $w > 0$ e $q > 0$, se a energia é transferida para o sistema como trabalho ou como calor, e $w < 0$ e $q < 0$, se o sistema perde energia como trabalho ou como calor. Em outras palavras, o fluxo de energia, como trabalho ou como calor, é visto a partir da perspectiva do sistema.

• **Uma breve ilustração**

Um motor elétrico produz 15 kJ de energia, a cada segundo, na forma de trabalho mecânico, e perde 2 kJ de calor para as vizinhanças. A variação da energia interna do motor a cada segundo é então

$$\Delta U = -2\ \text{kJ} - 15\ \text{kJ} = -17\ \text{kJ}$$

Imaginemos que, quando se enrola uma mola, se faça um trabalho de 100 J sobre ela, e que 15 J escapem para as vizinhanças, na forma de calor. A variação da energia interna da mola é

$$\Delta U = 100\ \text{J} - 15\ \text{J} = +85\ \text{J}$$ •

Uma nota sobre a boa prática Sempre inclua o sinal de ΔU (e de ΔX, em geral), mesmo que seu valor seja positivo.

2.3 Trabalho de expansão

Pontos fundamentais **(a) O trabalho de expansão é proporcional à pressão externa. (b) A expansão livre (contra uma pressão nula) não efetua trabalho. (c) O trabalho de expansão a pressão constante é proporcional à pressão e à variação de volume. (d) Para realizar uma expansão reversível, a pressão externa se ajusta à pressão do sistema em cada estágio da expansão. (e) O trabalho de expansão isotérmica e reversível de um gás perfeito é uma função logarítmica do volume.**

Podemos agora abrir caminho para os poderosos métodos do cálculo infinitesimal analisando as modificações infinitesimais do estado do sistema (por exemplo, uma variação infinitesimal de temperatura) e as variações infinitesimais da energia interna dU. Assim, se o trabalho feito sobre o sistema é dw e a energia fornecida para o sistema como calor é dq, em lugar da Eq. 2.3 temos

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}q + \mathrm{d}w \qquad (2.4)$$

Para usar esta expressão é preciso relacionar as variações dq e dw a eventos que ocorrem nas vizinhanças do sistema.

Iniciamos discutindo **trabalho de expansão**, o trabalho que surge quando ocorre uma variação no volume. Este tipo de trabalho engloba o trabalho que é feito por um gás quando ele se expande e desloca a atmosfera. Muitas reações químicas resultam na produção de gases (por exemplo, a decomposição térmica do carbonato de cálcio ou a combustão do octano), e as características termodinâmicas destas reações dependem do trabalho que

é efetuado para acomodar o gás que é produzido. O termo "trabalho de expansão" também engloba o trabalho associado com variações negativas de volume, isto é, compressão.

(a) A expressão geral do trabalho

O cálculo do trabalho de expansão nasce da definição da física que diz que o trabalho para deslocar um corpo em uma distância dz, na direção de uma força de magnitude F que se opõe ao deslocamento, é dado por

$$dw = -F dz$$ Definição geral do trabalho efetuado [2.5]

O sinal negativo nos informa que, quando o sistema desloca o corpo contra a força de magnitude F que se opõe ao deslocamento, a energia interna do sistema que efetua o trabalho diminui. Ou seja, se dz é positivo (movimento nos z positivos), dw é negativo, e a energia interna diminui (dU é negativo na Eq. 2.4, desde que d$q = 0$).

Imaginemos agora a montagem que é vista na Fig. 2.6, em que uma parede do sistema é um pistão sem peso, sem atrito, rígido e sem fugas, de área A. Se a pressão externa é p_{ex}, então a magnitude da força atuando na face externa do pistão é $F = p_{ex}A$. Quando o sistema se expande e o pistão se desloca de dz contra a pressão externa p_{ex}, o trabalho feito é d$w = -p_{ex}A$dz. Porém, Adz é a variação de volume, dV, na expansão. Portanto, o trabalho realizado, quando o sistema se expande de dV contra a pressão externa p_{ex}, é

$$dw = -p_{ex} dV$$ Trabalho de expansão (2.6a)

Para obter o trabalho total realizado quando o volume passa de V_i para V_f, integramos esta expressão entre os volumes inicial e final:

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} p_{ex} dV \quad (2.6b)$$

A força que atua sobre o pistão, $p_{ex}A$, é equivalente a um peso que é levantado quando o sistema se expande. Se o sistema for comprimido, então o mesmo peso será abaixado nas vizinhanças e a Eq. 2.6 ainda pode ser usada, mas agora $V_f < V_i$. É importante acentuar que ainda é a pressão externa que determina o valor do trabalho. Esta é uma conclusão que talvez cause perplexidade, pois parece ser inconsistente com o fato de que o gás *dentro* do recipiente está se opondo à compressão. Entretanto, quando um gás é comprimido, a capacidade das *vizinhanças* de realizar trabalho diminui numa quantidade que é determinada pelo peso que é abaixado, e é esta a energia que é transferida para o sistema.

Outros tipos de trabalho (por exemplo, o trabalho elétrico), que chamaremos de **trabalho extra** ou **trabalho adicional**, têm expressões semelhantes, cada qual com o produto de um fator intensivo (a pressão, por exemplo) e um fator extensivo (a variação de volume). Na Tabela 2.1 estão reunidas algumas dessas expressões. No momento vamos continuar analisando o trabalho associado à variação de volume, o trabalho de expansão, para ver o que podemos extrair da Eq. 2.6.

Fig. 2.6 Quando um pistão de área A se desloca da distância dz, ele varre um volume d$V = A$dz. A pressão externa p_{ex} é equivalente a um peso colocado sobre o pistão e provoca uma força que se opõe à expansão e que é dada por $F = p_{ex}A$.

(b) Expansão livre

Expansão livre significa uma expansão contra uma força nula. Ela ocorre quando $p_{ex} = 0$. De acordo com a Eq. 2.6a, d$w = 0$ para cada etapa da expansão. Logo, no global:

$$w = 0$$ Trabalho de expansão livre (2.7)

Tabela 2.1 Tipos de trabalho*

Tipo de trabalho	dw	Comentários	Unidades†
Expansão	$-p_{ex}dV$	p_{ex} é a pressão externa dV é a variação de volume	Pa m^3
Expansão superficial	$\gamma d\sigma$	γ é a tensão superficial dσ é a variação da área	$N\ m^{-1}$ m^2
Extensão	$f dl$	f é a tensão dl é a variação de comprimento	N m
Elétrico	ϕdQ	ϕ é o potencial elétrico dQ é a variação de carga elétrica	V C

* Em geral, o trabalho feito sobre um sistema tem a forma d$w = -F$dz, onde F é uma "força generalizada" e dz, um "deslocamento generalizado".

† Com o trabalho em joules (J). Observe que 1 N m = 1 J e 1 V C = 1 J.

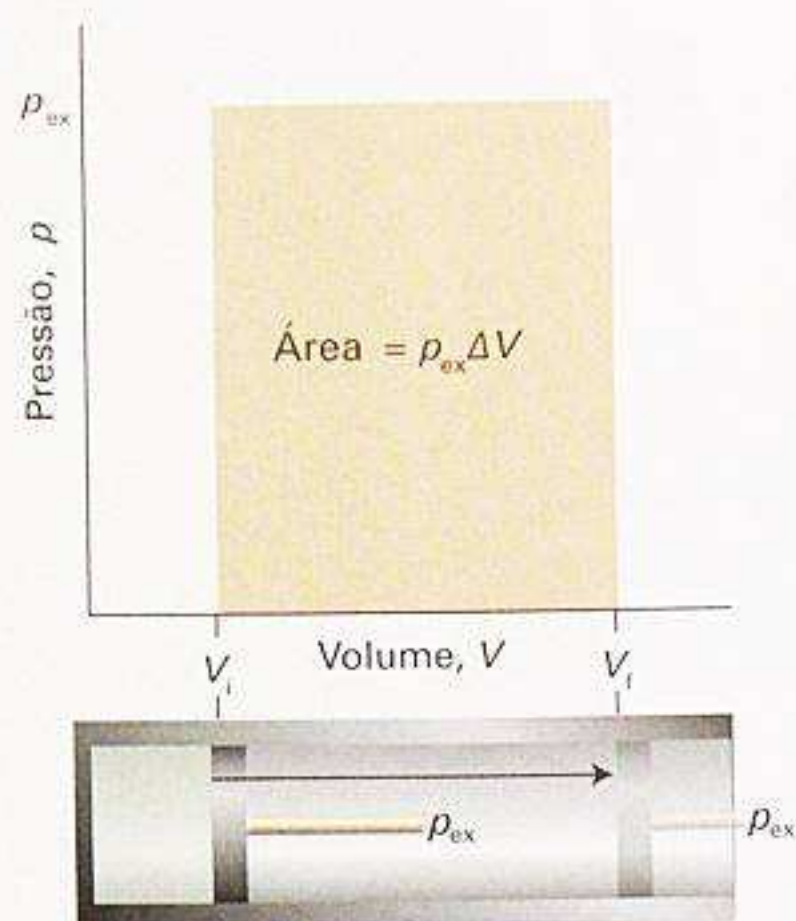
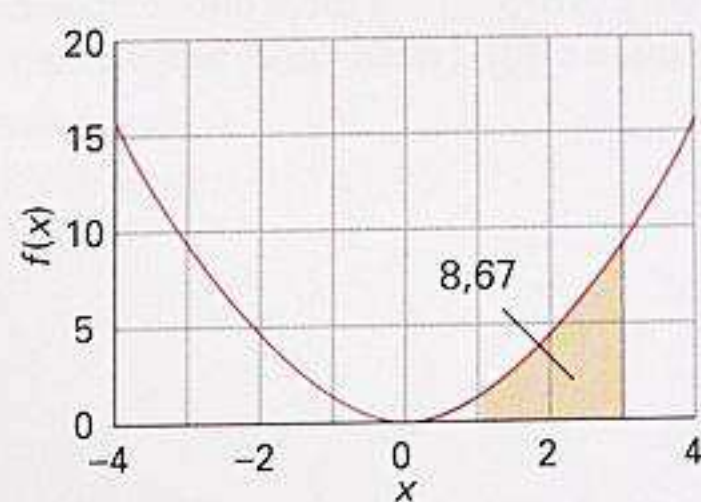



Fig. 2.7 O trabalho efetuado por um gás que se expande contra uma pressão externa constante, p_{ex}, é igual ao da área sombreada neste exemplo de diagrama indicador.

Um breve comentário

O valor da integral $\int_a^b f(x)\mathrm{d}x$ é igual ao da área subtendida pela curva $f(x)$ entre $x = a$ e $x = b$. Por exemplo, a área sob a curva $f(x) = x^2$, mostrada na figura a seguir, que se localiza entre $x = 1$ e $x = 3$ é dada por

$$\int_1^3 x^2\mathrm{d}x = (\tfrac{1}{3}x^3 + \text{constante})\Big|_1^3$$
$$= \tfrac{1}{3}(3^3 - 1^3) = \tfrac{26}{3} \approx 8{,}67$$

Ou seja, não há trabalho quando o sistema se expande livremente. Este tipo de expansão ocorre quando um gás se expande no vácuo.

(c) Expansão contra pressão constante

Imaginemos agora que a pressão externa se mantenha constante ao longo de toda a expansão. Por exemplo, o pistão pode trabalhar contra a pressão da atmosfera, que se mantém invariável durante a expansão. Um exemplo químico desta condição é a expansão de um gás que se forma numa reação química. A Eq. 2.6b pode ser calculada passando-se p_{ex}, neste caso uma constante, para fora da integral:

$$w = -p_{ex}\int_{V_i}^{V_f} \mathrm{d}V = -p_{ex}(V_f - V_i)$$

Portanto, se a variação de volume for $\Delta V = V_f - V_i$,

$$w = -p_{ex}\Delta V \qquad \text{Trabalho de expansão contra uma pressão externa constante} \qquad (2.8)$$

Este resultado está ilustrado na Fig. 2.7, em que a integral é interpretada como uma área. O valor do trabalho w, simbolizado por $|w|$, é igual à área subtendida pela reta horizontal $p = p_{ex}$ entre os volumes inicial e final. O gráfico de p contra V, usado para o cálculo do trabalho de expansão, é denominado **diagrama indicador**. James Watt foi o primeiro a adotá-lo para evidenciar aspectos da operação da sua máquina a vapor.

(d) Expansão reversível

Uma **transformação reversível**, em termodinâmica, é uma transformação que pode ser invertida pela modificação infinitesimal de uma variável. A palavra-chave "infinitesimal" realça o sentido corrente da palavra "reversível" como alguma coisa que pode mudar de sentido. Um exemplo de reversibilidade que nós já encontramos é o equilíbrio térmico de dois sistemas à mesma temperatura. A transferência de energia entre os dois sistemas, na forma de calor, é reversível, pois, se a temperatura de um deles sofrer abaixamento infinitesimal, haverá passagem de energia do outro sistema para aquele cuja temperatura diminuiu. Se a temperatura de um for infinitesimalmente elevada, a energia térmica passará dele para o sistema mais frio. Há, claramente, uma relação íntima entre reversibilidade e equilíbrio: sistemas em equilíbrio são suscetíveis de sofrerem mudanças reversíveis.

Imaginemos que um gás esteja confinado num vaso com um pistão e que a pressão externa, p_{ex}, seja igual à pressão, p, do gás. Este sistema está em equilíbrio mecânico com as suas vizinhanças, pois uma variação infinitesimal da pressão externa em qualquer sentido provoca variações do volume em sentidos opostos. Se a pressão externa sofrer uma diminuição infinitesimal, o gás se expande ligeiramente; se a pressão externa aumentar de um infinitésimo, o gás se contrai infinitesimalmente. Nos dois casos, a transformação é termodinamicamente reversível. Por outro lado, se houver uma diferença finita entre a pressão externa e a do gás, a modificação infinitesimal da p_{ex} não fará com que ela fique, por exemplo, menor do que a pressão do gás, e a direção do processo não será alterada. Este sistema não está em equilíbrio mecânico com as suas vizinhanças e a expansão é termodinamicamente irreversível.

Para obter uma expansão reversível faz-se p_{ex} igual a p em cada etapa da expansão. Consegue-se esta igualdade, na prática, removendo gradualmente pesos colocados sobre o pistão, de modo que a força para baixo, devida aos pesos, seja sempre equilibrada pela força para cima devida à pressão do gás. Quando se tem $p_{ex} = p$, a Eq. 2.6a fica

$$\mathrm{d}w = -p_{ex}\mathrm{d}V = -p\mathrm{d}V \qquad \text{Trabalho de expansão reversível} \qquad (2.9a)_{rev}$$

(As equações que valem exclusivamente para processos reversíveis são identificadas pelo índice "rev".) Embora a pressão no interior do sistema apareça nesta expressão do trabalho, este aparecimento é uma consequência de se ter feito p_{ex} igual a p para garantir a reversibilidade. O trabalho total numa expansão reversível é, portanto,

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} p\mathrm{d}V \qquad (2.9b)_{rev}$$

A integral pode ser calculada se soubermos como a pressão do gás confinado depende do volume. A Eq. 2.10 faz a ligação direta com a matéria exposta no Capítulo 1, pois, se

conhecemos a equação de estado do gás, sabemos como exprimir p em função de V e calcular a integral.

(e) Expansão isotérmica reversível

Analisemos a expansão isotérmica reversível de um gás perfeito. A expansão é isotérmica graças ao contato térmico entre o sistema e suas vizinhanças (que pode ser, por exemplo, um banho termostatizado). Como a equação de estado é $pV = nRT$, sabemos que em cada etapa da expansão $p = nRT/V$, em que V é o volume do gás em cada etapa da expansão. A temperatura T é constante numa expansão isotérmica, de modo que ela pode sair da integral (juntamente com n e com R). Segue-se, então, que o trabalho de expansão isotérmica reversível de um gás perfeito, do volume V_i até o volume V_f, na temperatura T, é

$$w = -nRT\int_{V_i}^{V_f}\frac{dV}{V} = -nRT\ln\frac{V_f}{V_i} \qquad \text{Trabalho de expansão isotérmica reversível de um gás perfeito} \qquad (2.10a)^{\circ}_{rev}$$

Quando o volume final é maior do que o volume inicial, como é o caso numa expansão, o logaritmo da Eq. 2.10 é positivo e assim $w < 0$. Neste caso, o sistema realiza trabalho sobre as vizinhanças e sua energia interna diminui em consequência deste trabalho. (Observe a linguagem cuidadosa: veremos mais adiante que há um fluxo de energia equivalente, na forma de calor, das vizinhanças para o sistema, de modo que, no global, a energia interna permanece constante para a expansão isotérmica de um gás perfeito.) A equação também mostra que, para uma dada variação de volume, o trabalho feito é tanto maior quanto mais elevada for a temperatura. A maior pressão do gás confinado, nessas circunstâncias, exige maior pressão externa para que se garanta a reversibilidade, e o trabalho é, correspondentemente, maior.

O resultado do cálculo pode ser expresso num diagrama indicador, pois o valor do trabalho é igual ao da área subtendida pela isoterma $p = nRT/V$ (Fig. 2.8). No diagrama aparece também a área retangular correspondente à da expansão irreversível contra uma pressão externa constante e de valor final igual à atingida no processo reversível. O trabalho obtido na expansão reversível é maior (a área correspondente é maior), pois o equilíbrio entre a pressão externa e a pressão interna, em cada estágio, faz com que o sistema não perca nenhuma parcela do seu poder de deslocar o pistão. Não podemos obter mais trabalho do que para o processo reversível, pois se aumentarmos a pressão externa em qualquer etapa do processo, mesmo que de um infinitésimo, provocaremos uma compressão. Podemos então concluir desta análise que, em virtude de desperdício do poder de deslocamento do pistão, quando $p > p_{ex}$, o trabalho máximo que podemos obter de um sistema que opera entre estados inicial e final bem determinados, e que ocorre ao longo de um caminho definido, é o trabalho obtido no processo reversível.

Estabelecemos a ligação entre a reversibilidade e o trabalho máximo no caso especial da expansão de um gás perfeito. Veremos mais tarde (Seção 3.5) que o resultado obtido se aplica a todas as substâncias e a todos os tipos de trabalho.

Um breve comentário
Uma integral comum em termodinâmica é

$$\int \frac{1}{x}dx = \ln x + \text{constante},$$

$$\text{assim,} \quad \int_a^b \frac{1}{x}dx = \ln\frac{b}{a}$$

Exemplo 2.1 *Cálculo do trabalho no desprendimento de um gás*

Calcule o trabalho efetuado quando 50 g de ferro reagem com ácido clorídrico produzindo hidrogênio gasoso (a) num vaso fechado de volume fixo e (b) num bécher aberto, a 25°C.

Método Precisamos ter a variação de volume e então decidir como ocorre o processo. Se não houver variação de volume, não haverá trabalho de expansão, seja qual for o processo. Se o sistema se expande contra uma pressão externa constante, o trabalho pode ser calculado pela Eq. 2.8. Uma característica geral dos processos em que uma fase condensada se transforma numa fase gasosa é que o volume da fase inicial pode ser, em geral, desprezado diante do volume da fase gasosa final.

Resposta Em (a), o volume não pode se alterar, portanto; não há trabalho de expansão e $w = 0$. Em (b), o gás formado desloca a atmosfera; logo, $w = -p_{ex}\Delta V$. Podemos desprezar o volume inicial, pois o volume final (depois do desprendimento do gás) é muito grande e $\Delta V = V_f - V_i \approx V_f = nRT/p_{ex}$, em que n é o número de mols de H_2 produzidos na reação. Portanto,

$$w = -p_{ex}\Delta V \approx -p_{ex}\times\frac{nRT}{p_{ex}} = -nRT$$

p_i $p = nRT/V$ p_f Pressão, p V_i Volume, V V_f p_i p_f

Fig. 2.8 O trabalho efetuado por um gás perfeito numa expansão isotérmica e reversível é dado pela área subtendida pela isoterma $p = nRT/V$. O trabalho feito na expansão irreversível contra a mesma pressão final da expansão é dado pela área retangular, com sombra mais escura. Veja que o trabalho reversível é maior do que o irreversível.

InterAtividade Calcule o trabalho da expansão isotérmica reversível de 1,0 mol de CO_2(g), a 298 K, de 1,0 m³ a 3,0 m³, com base em que ele obedece à equação de estado de van der Waals.

Pela equação da reação, $Fe(s) + 2\,HCl(aq) \rightarrow FeCl_2(aq) + H_2(g)$, sabemos que se forma 1 mol de H_2 para cada mol de Fe consumido; portanto, n pode ser igualado ao número de mols de Fe que reagem. Como a massa molar do Fe é 55,85 g mol^{-1}, segue que

$$w \approx -\frac{50\ \text{g}}{55{,}85\ \text{g mol}^{-1}} \times (8{,}3145\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}) \times (298\ \text{K})$$

$$\approx -2{,}2\ \text{kJ}$$

O sistema (a mistura reacional) efetua um trabalho de 2,2 kJ ao deslocar a atmosfera. Observe que neste caso (consideramos o sistema como constituído por um gás perfeito) o valor da pressão externa não afeta o resultado final: quanto mais baixa a pressão, maior o volume ocupado pelo gás, e os dois efeitos cancelam-se mutuamente.

Exercício proposto 2.1 Calcule o trabalho de expansão que é feito durante a eletrólise de 50 g de água, a pressão constante e a 25°C. [−10 kJ]

2.4 Trocas térmicas

Pontos fundamentais **A energia transferida como calor a volume constante é igual à variação da energia interna do sistema. (a) A calorimetria é a medição das trocas térmicas. (b) A capacidade calorífica a volume constante é o coeficiente angular da curva da energia interna em função da temperatura.**

Em geral, a variação da energia interna de um sistema é

$$dU = dq + dw_{exp} + dw_e \qquad (2.11)$$

em que dw_e é o trabalho adicional, ou o trabalho extra (o subscrito 'e' indica "extra") além do trabalho de expansão, dw_{exp}. Por exemplo, dw_e pode ser o trabalho elétrico de uma corrente através de um circuito. Um sistema mantido a volume constante não efetua trabalho de expansão, de modo que $dw_{exp} = 0$. Se o sistema for incapaz de efetuar qualquer outro tipo de trabalho (por exemplo, não é uma célula eletroquímica ligada a um motor elétrico), então $dw_e = 0$ também. Nestas circunstâncias:

$$dU = dq \qquad \text{Calor transferido a volume constante} \qquad (2.12a)$$

Vamos simbolizar esta relação por $dU = dq_V$, em que o subscrito identifica uma variação a volume constante. Para uma transformação finita,

$$\Delta U = q_V \qquad (2.12b)$$

Conclui-se então que ao medir a energia fornecida a um sistema a volume constante como calor ($q > 0$) ou cedida por um sistema a volume constante como calor ($q < 0$), quando ocorre uma mudança no estado do sistema, estamos, realmente, medindo a variação da energia interna nesta mudança.

(a) Calorimetria

Calorimetria é o estudo do calor transferido durante um processo físico ou químico. **Calorímetro** é um dispositivo para medir a energia transferida como calor. O dispositivo mais comum para medir ΔU é uma **bomba calorimétrica adiabática** (Fig. 2.9). O processo que desejamos estudar – por exemplo, uma reação química – é disparado no interior de um vaso a volume constante, a "bomba". Essa bomba opera mergulhada num banho-maria com agitação conveniente, e o conjunto global é o calorímetro. O calorímetro, por sua vez, trabalha mergulhado num banho externo e as temperaturas dos dois banhos são permanentemente acompanhadas e mantidas iguais. Desta forma, não há perda nem ganho de calor do calorímetro para as vizinhanças (no caso, o banho externo), e assim o calorímetro opera adiabaticamente.

A variação de temperatura, ΔT, observada no calorímetro é proporcional ao calor que a reação libera ou absorve. Portanto, pela medição de ΔT podemos determinar q_V e então descobrir o valor de ΔU. A conversão de ΔT a q_V se consegue pela calibração do calorímetro mediante um processo que libere uma quantidade conhecida e bem determinada de energia e pelo cálculo da **constante do calorímetro,** C, pela relação

$$q = C\Delta T \qquad (2.13)$$

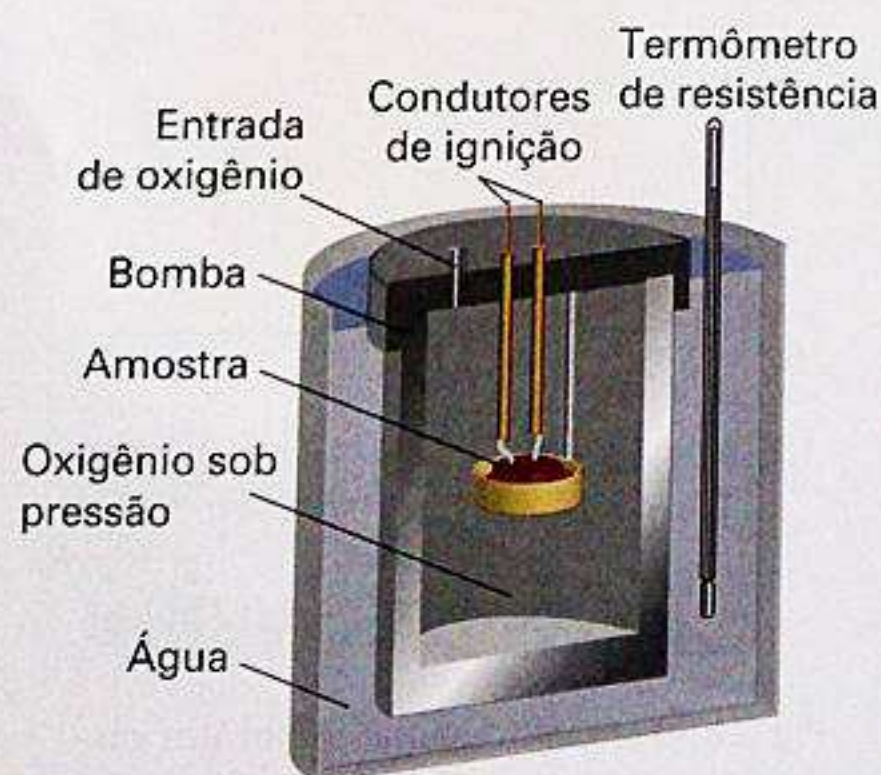



Fig. 2.9 Bomba calorimétrica a volume constante. A "bomba" é o vaso central, com paredes suficientemente robustas para suportar grandes pressões. O calorímetro (cuja capacidade calorífica tem que ser conhecida) é o conjunto inteiro que aparece no esquema. Para garantir a adiabaticidade da operação, o calorímetro trabalha imerso num banho-maria, cuja temperatura é permanentemente ajustada de modo a ser igual à do calorímetro em cada etapa da combustão.

A constante do calorímetro pode ser medida eletricamente pela passagem de uma corrente elétrica, I, fornecida por uma fonte de diferença de potencial, $\Delta\phi$, conhecida, através de um aquecedor durante um período de tempo t:

$$q = It\Delta\phi \quad (2.14)$$

Um breve ilustração

A energia fornecida como calor por uma corrente de 10,0 A, gerada por uma fonte de 12 V, que circula durante 300 s, é, de acordo com a Eq. 2.14,

$$q = (10{,}0\ \text{A}) \times (12\ \text{V})\ 3\ (300\ \text{s}) = 3{,}6 \times 10^4\ \text{A V s} = 36\text{kJ}$$

pois 1 A V s = 1 J. Se a elevação de temperatura observada no calorímetro foi de 5,5 K, então a constante do calorímetro é $C = (36\ \text{kJ})/(5{,}5\ \text{K}) = 6{,}5\ \text{kJ K}^{-1}$. ●

Um breve comentário

A carga elétrica é medida em *coulombs*, C. O movimento da carga dá origem a uma corrente elétrica, I, medida em coulombs por segundo, ou *ampères*, A, em que $1\ \text{A} = 1\ \text{C s}^{-1}$. Se uma corrente constante I flui através de uma diferença de potencial $\Delta\phi$ (medida em volts, V), a energia total fornecida em um intervalo de tempo t é $It\Delta\phi$. Como $1\ \text{A V s} = 1\ (\text{C s}^{-1})\text{V s} = 1\ \text{C V} = 1\ \text{J}$, a energia é obtida em joules com a corrente em ampères, a diferença de potencial em volts e o tempo em segundos.

Alternativamente, a constante C também pode ser determinada pela combustão de uma massa conhecida de uma substância (o ácido benzoico é muito usado) que libera uma quantidade conhecida de calor. Com a constante C determinada, é simples interpretar a elevação de temperatura que se mede diretamente como uma liberação de calor.

(b) Capacidade calorífica

A energia interna de uma substância aumenta quando a temperatura se eleva. O aumento depende das condições em que se faz o aquecimento e, no momento, imaginamos que a amostra fique confinada a um volume constante. Por exemplo, a amostra pode ser um gás num recipiente de volume fixo. Se fizermos o gráfico da energia interna em função da temperatura, é possível obtermos uma curva como a da Fig. 2.10. O coeficiente angular da tangente à curva, em cada temperatura, é a **capacidade calorífica** do sistema naquela temperatura. A **capacidade calorífica a volume constante** é simbolizada por C_V e é definida formalmente como

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad [2.15]$$

Definição de capacidade calorífica a volume constante

Neste caso, a energia interna varia com a temperatura e com o volume da amostra, mas só estamos interessados na variação com a temperatura; mantém-se constante o volume (Fig. 2.11).

Energia interna, U
A
B
Temperatura, T

Fig. 2.10 A energia interna de um sistema aumenta com a elevação da temperatura. Este gráfico mostra a variação da energia interna quando o sistema é aquecido a volume constante. O coeficiente angular da tangente à curva em qualquer temperatura é a capacidade calorífica a volume constante naquela temperatura. Observe que, para o sistema ilustrado, a capacidade calorífica é maior em B do que em A.

Uma breve ilustração

A capacidade calorífica de um gás perfeito monoatômico pode ser calculada pela expressão da energia interna que foi obtida na Seção 2.2a. Conforme vimos,

$$U_m = U_m(0) + \tfrac{3}{2}RT$$

Assim, da Eq. 2.15,

$$C_{V,m} = \frac{\partial}{\partial T}(U_m(0) + \tfrac{3}{2}RT) = \tfrac{3}{2}R$$

O valor numérico é $12{,}47\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$. ●

Um breve comentário

Derivadas parciais são revistas na *Revisão de matemática* 2 no final deste capítulo.

As capacidades caloríficas são propriedades extensivas: 100 g de água, por exemplo, têm a capacidade calorífica 100 vezes maior do que a de 1 g de água (e por isso precisam de 100 vezes a quantidade de calor fornecida a 1 g de água para sofrer a mesma variação de temperatura). A **capacidade calorífica molar a volume constante**, $C_{V,m} = C_V/n$, é a capacidade calorífica por mol da substância e é uma propriedade intensiva (todas as grandezas molares são intensivas). Os valores típicos de $C_{V,m}$ para os gases poliatômicos são da ordem de $25\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$. Em certas aplicações, é conveniente conhecer a **capacidade calorífica específica** (comumente conhecida como "calor específico") de uma substância, que é a capacidade calorífica da amostra dividida por sua massa, geralmente em gramas: $C_{V,s} = C_V/m$. A capacidade calorífica específica da água, por exemplo, na temperatura ambiente, é aproximadamente $4{,}2\ \text{J K}^{-1}\ \text{g}^{-1}$. Em geral, as capacidades caloríficas dependem da temperatura e diminuem à medida que a temperatura se reduz. Entretanto, para pequenas variações de temperatura, nas vizinhanças da temperatura ambiente ou um pouco acima, a variação da capacidade calorífica é muito pequena e,

Fig. 2.11 A energia interna de um sistema se altera com o volume e com a temperatura, talvez conforme a superfície representada neste gráfico. A variação da energia interna com a temperatura, a um certo volume constante, está representada pela curva que é paralela a T. O coeficiente angular desta curva, em qualquer ponto, é a derivada parcial $(\partial U/\partial T)_V$.

nos cálculos aproximados, é possível admitir que as capacidades caloríficas sejam praticamente independentes da temperatura.

A capacidade calorífica pode ser usada para relacionar a variação de energia interna de um sistema com a temperatura, num processo em que o volume permanece constante. Segue-se, da Eq. 2.15, que

$$dU = C_V dT \quad \text{(a volume constante)} \tag{2.16a}$$

Isto é, a volume constante, uma variação infinitesimal de temperatura provoca uma variação infinitesimal de energia interna, e a constante de proporcionalidade é C_V. Se a capacidade calorífica for independente da temperatura no intervalo de temperatura em que se estiver trabalhando, uma variação finita de temperatura, ΔT, provoca uma variação finita da energia interna, ΔU, em que

$$\Delta U = C_V \Delta T \quad \text{(a volume constante)} \tag{2.16b}$$

Como a variação de energia interna pode ser igualada ao calor fornecido a volume constante (Eq. 2.12b), esta última equação também pode ser escrita como

$$q_V = C_V \Delta T \tag{2.17}$$

Esta relação propicia uma forma simples de medir a capacidade calorífica de uma amostra: certa quantidade de energia, na forma de calor, é transferida à amostra (eletricamente, por exemplo) e mede-se a elevação de temperatura que é provocada. A razão entre o calor fornecido e a elevação de temperatura resultante $(q_V/\Delta T)$ dá a capacidade calorífica da amostra a volume constante.

Uma grande capacidade calorífica faz com que, para uma certa quantidade de calor, seja pequena a elevação da temperatura da amostra (a amostra tem grande capacidade para o calor). Uma capacidade calorífica infinita faz com que não haja elevação de temperatura, qualquer que seja a quantidade de energia, na forma de calor, fornecida à amostra. Em uma transição de fase, como, por exemplo, na ebulição da água, a temperatura de uma substância não se altera, embora se forneça calor ao sistema: a energia é usada para impelir a transição de fase endotérmica (neste caso a vaporização da água) e não para a elevação da temperatura. Portanto, na temperatura de uma transição de fase, a capacidade calorífica da amostra é infinita. Investigaremos mais detalhadamente, na Seção 4.6, as capacidades caloríficas nas vizinhanças das transições de fase.

2.5 Entalpia

Pontos fundamentais **(a) A energia transferida a pressão constante como calor é igual à variação da entalpia de um sistema. (b) Variações de entalpia são medidas em um calorímetro a pressão constante. (c) A capacidade calorífica a pressão constante é igual ao coeficiente angular da curva da entalpia em função da temperatura.**

A variação da energia interna não é igual à energia transferida na forma de calor quando o volume não for constante. Nestas circunstâncias, parte da energia fornecida como calor retorna às vizinhanças na forma de trabalho de expansão (Fig. 2.12) e, então, dU é menor do que dq. Entretanto, veremos que neste caso o calor fornecido a pressão constante é igual à variação de outra propriedade termodinâmica do sistema, a entalpia.

Fig. 2.12 Quando um sistema está submetido a uma pressão constante e pode alterar o seu volume, parte da energia que lhe é fornecida como calor pode escapar de volta para as vizinhanças, na forma de trabalho. Neste caso, a variação da energia interna é menor do que a energia fornecida ao sistema como calor.

(a) A definição de entalpia

A **entalpia**, H, é definida como

$$H = U + pV \quad \boxed{\text{Definição de entalpia}} \tag{2.18}$$

em que p é a pressão do sistema e V, o volume. Como U, p e V são funções de estado, a entalpia também é uma função de estado. Como qualquer outra função de estado, a variação de entalpia, ΔH, entre um par de estados inicial e final, é independente do processo que leva o sistema de um estado para outro.

Embora a definição de entalpia possa parecer arbitrária, ela tem implicações importantes para a termoquímica. Por exemplo, mostramos, na *Justificativa* a seguir, que a Eq. 2.18 implica que *a variação de entalpia é igual ao calor fornecido ao sistema, a pressão constante* (desde que o sistema não efetue trabalho além do de expansão):

$$dH = dq \quad \boxed{\text{Calor trocado a pressão constante}} \tag{2.19a}$$

No caso de uma variação finita,

$$\Delta H = q_p \qquad (2.19b)$$

Justificativa 2.1 *A relação* $\Delta H = q_p$

No caso de uma variação infinitesimal qualquer no estado do sistema, U passa a $U + dU$, p a $p + dp$, e V a $V + dV$. Logo, de acordo com a Eq. 2.18, H passa de $U + pV$ para

$$\begin{aligned} H + dH &= (U + dU) + (p + dp)(V + dV) \\ &= U + dU + pV + pdV + Vdp + dpdV \end{aligned}$$

O último termo é o produto de duas grandezas infinitesimais e pode ser desprezado. Então, reconhecendo que $U + pV = H$ no segundo membro, vemos que H passa para

$$H + dH = H + dU + pdV + Vdp$$

e, portanto, que

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

Se fizermos agora $dU = dq + dw$ nesta expressão, teremos

$$dH = dq + dw + pdV + Vdp$$

Se o sistema estiver em equilíbrio mecânico com as vizinhanças, à pressão p, e se o único trabalho for o de expansão, podemos escrever $dw = -pdV$ e obtemos

$$dH = dq + Vdp$$

Impomos agora a restrição de o aquecimento ocorrer a pressão constante escrevendo $dp = 0$. Então

$$dH = dq \qquad \text{(a pressão constante, sem trabalho extra)}$$

que é a Eq. 2.19a.

O resultado expresso pela Eq. 2.19 estabelece que, quando um sistema está a uma pressão constante, e só efetua trabalho de expansão, a variação de entalpia é igual à energia fornecida ao sistema na forma de calor. Por exemplo, se fornecemos à água contida num bécher aberto, através de um aquecedor elétrico, 36 kJ de energia, a entalpia da água aumenta em 36 kJ e escrevemos $\Delta H = +36$ kJ.

(b) Medida da variação de entalpia

Pode-se medir calorimetricamente a variação de entalpia acompanhando-se a variação de temperatura de uma transformação física ou química que ocorra a pressão constante. O calorímetro usado no estudo de um processo a pressão constante é chamado de **calorímetro isobárico**. Um exemplo simples deste tipo de calorímetro é um vaso, termicamente isolado, aberto para a atmosfera: o calor liberado numa reação, que ocorre dentro do vaso, é monitorado pela medição da variação de temperatura no interior do vaso. No caso de uma reação de combustão, pode-se operar com um **calorímetro de chama adiabático**, em que se pode medir a variação de temperatura ΔT provocada pela combustão de uma certa quantidade de substância em atmosfera de oxigênio (Fig. 2.13). Outro caminho para medir ΔH é medir a variação de energia interna numa bomba calorimétrica e depois converter ΔU em ΔH. Como os sólidos e os líquidos têm volumes molares muito pequenos, o produto pV_m para um sólido ou um líquido é muito pequeno e são quase idênticas a entalpia molar e a energia interna molar ($H_m = U_m + pV_m \approx U_m$). Logo, se um processo envolve exclusivamente sólidos ou líquidos, os valores de ΔH e de ΔU são quase iguais. Fisicamente, tais processos são acompanhados por uma variação muito pequena de volume, e o trabalho feito pelo sistema sobre as vizinhanças é desprezível quando o processo ocorre. Assim, a energia fornecida ao sistema, na forma de calor, permanece inteiramente dentro do sistema. Entretanto, a maneira mais sofisticada de medir a variação de entalpia é através do uso de um **calorímetro diferencial de varredura** (sigla em inglês DSC). Variações de entalpia e de energia interna podem também ser medidas através de métodos não calorimétricos (veja o Capítulo 6).

Gás ou vapor

Oxigênio

Produtos

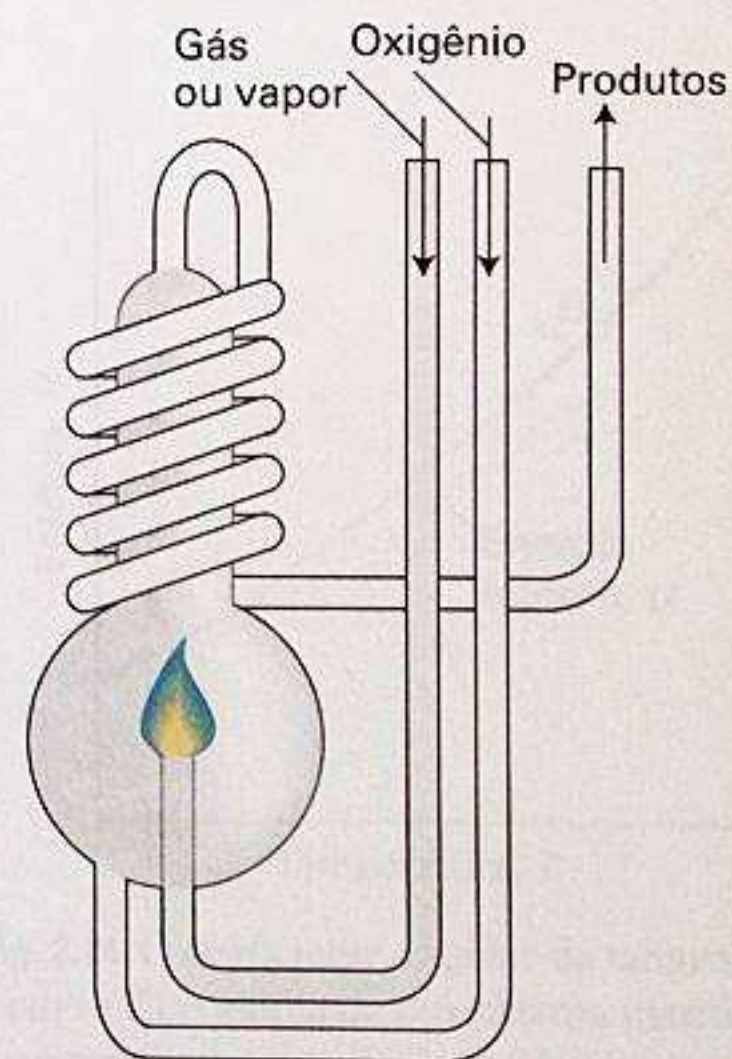



Fig. 2.13 Um calorímetro de chama adiabático, a pressão constante, consiste em um combustor que fica imerso num banho-maria sob agitação. A combustão ocorre quando uma quantidade conhecida de reagente alimenta a chama. Acompanha-se, então, a elevação da temperatura.

Exemplo 2.2 *Relação entre ΔH e ΔU*

A variação de energia interna molar quando $CaCO_3$, na forma de calcita, se converte em aragonita é +0,21 kJ mol^{-1}. Calcule a diferença entre a variação de entalpia e a variação de energia interna quando a pressão é de 1,0 bar, sabendo que as massas específicas dos polimorfos são 2,71 g cm^{-3} e 2,93 g cm^{-3}, respectivamente.

Método O ponto de partida para o cálculo é a relação entre a entalpia de uma substância e a sua energia interna (Eq. 2.18). A diferença entre as duas grandezas pode ser expressa em termos da pressão e da diferença entre os volumes molares, que podem ser calculados pelas massas molares, M, e pelas massas específicas, ρ, pois $\rho = M/V_m$.

Resposta A variação de entalpia na transformação é

$$\begin{aligned}\Delta H_m &= H_m(\text{aragonita}) - H_m(\text{calcita})\\ &= \{U_m(a) + pV_m(a)\} - \{U_m(c) + pV_m(c)\}\\ &= \Delta U_m + p\{V_m(a) - V_m(c)\}\end{aligned}$$

em que a representa a aragonita, e c, a calcita. Substituindo $V_m = M/\rho$, obtém-se

$$\Delta H_m - \Delta U_m = pM\left(\frac{1}{\rho(a)} - \frac{1}{\rho(c)}\right)$$

A substituição dos dados, usando-se M = 100 g mol^{-1}, dá

$$\Delta H_m - \Delta U_m = (1{,}0\times10^5\ \text{Pa})\times(100\ \text{g mol}^{-1})\times\left(\frac{1}{2{,}93\ \text{g cm}^{-3}} - \frac{1}{2{,}71\ \text{g cm}^{-3}}\right)$$

$$= -2{,}8\times10^5\ \text{Pa cm}^3\ \text{mol}^{-1} = -0{,}28\ \text{Pa m}^3\ \text{mol}^{-1}$$

Assim (pois 1 Pa m^3 = 1 J), $\Delta H_m - \Delta U_m$ = −0,28 J mol^{-1}, que corresponde a apenas 0,1% do valor de ΔU_m. Vemos que, em geral, é justificável ignorar a diferença entre a entalpia e a energia interna de fases condensadas, exceto a pressões muito elevadas, quando o produto $p\Delta V_m$ não é desprezível.

Exercício proposto 2.2 Calcule a diferença entre ΔH e ΔU quando 1,0 mol de Sn(s, cinza), de massa específica igual a 5,75 g cm^{-3}, se transforma em Sn(s, branco), de massa específica igual a 7,31 g cm^{-3}, sob a pressão de 10,0 bar. A 298 K, ΔH = +2,1 kJ. [$\Delta H - \Delta U$ = −4,4 J]

Consegue-se a relação entre a entalpia e a energia interna de um gás perfeito usando-se a equação de estado $pV = nRT$ na definição de H:

$$H = U + pV = U + nRT \tag{2.20°}$$

Esta relação mostra que a variação de entalpia em uma reação que produz ou que consome gás é

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT \tag{2.21°}$$

em que Δn_g é a variação da quantidade de moléculas de gás na reação.

• Uma breve ilustração

Na reação $2\,H_2O(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,H_2O(l)$, 3 mol de moléculas em fase gasosa se transformam em 2 mol de moléculas em fase líquida, de modo que Δn_g = −3 mol. Portanto, a 298 K, quando RT = 2,48 kJ mol^{-1}, a diferença entre as variações de entalpia e de energia interna que ocorrem no sistema é

$$\Delta H_m - \Delta U_m = (-3\ \text{mol})\times RT \approx -7{,}4\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Veja que a diferença está expressa em quilojoules e não em joules, como no Exemplo 2.2. A variação de entalpia é menor (neste caso, menos negativa) do que a de energia interna, pois, embora o sistema ceda calor para o exterior quando a reação ocorre, há também uma contração de volume na formação do líquido, de modo que uma parte da energia é recuperada pelo sistema a partir das vizinhanças. •

Exemplo 2.3 *Cálculo da variação de entalpia*

Aquece-se um volume de água, sob pressão de 1,0 atm, até a ebulição. Neste momento, uma corrente elétrica de 0,50 A, gerada por uma fonte de 12 V, passa durante 300 s por

um resistor em contato térmico com a água em ebulição, e se observa que há a vaporização de 0,798 g de água. Calcule as variações de energia interna molar e de entalpia molar da água no ponto de ebulição (373,15 K).

Método Como a vaporização ocorre a pressão constante, a variação de entalpia é igual ao calor fornecido pelo aquecedor. Portanto, a estratégia é calcular a quantidade de energia fornecida como calor (pela expressão $q = It\Delta\phi$), achar a variação de entalpia e depois converter o resultado em variação de entalpia molar, dividindo-se o resultado pelo número de mols de H_2O vaporizados. Para obter a variação da energia interna a partir da variação de entalpia, vamos admitir que o vapor tenha comportamento de um gás perfeito e usar a Eq. 2.21.

Resposta A variação de entalpia é

$$\Delta H = q_p = (0{,}50\ \text{A}) \times (12\ \text{V}) \times (300\ \text{s}) = 0{,}50 \times 12 \times 300\ \text{J}$$

Neste caso usamos 1 A V s = 1 J. Como 0,798 g de água corresponde a (0,798 g)/(18,02 g mol^{-1}) = (0,798/18,02) mol de H_2O, a entalpia de vaporização por mol de H_2O é

$$\Delta H_m = +\frac{0{,}50 \times 12 \times 300\ \text{J}}{(0{,}798/18{,}02)\ \text{mol}} = +41\ \text{kJ mol}^{-1}$$

No processo $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$, a variação do número de mols de gás é $\Delta n_g = +1$ mol, de modo que

$$\Delta U_m = \Delta H_m - RT = +38\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Observe que a variação de energia interna é menor do que a variação de entalpia, pois parte da energia térmica fornecida foi usada para deslocar a atmosfera das vizinhanças e abrir espaço para o vapor.

Exercício proposto 2.3 A entalpia molar da vaporização do benzeno, no seu ponto de ebulição (353,25 K), é 30,8 kJ mol^{-1}. Qual é a variação da energia interna molar na vaporização? Durante quanto tempo deve circular uma corrente de 0,50 A, gerada por uma fonte de 12 V, para vaporizar 10 g da amostra?

[+27,9 kJ mol^{-1}, 6,6 × 10^2 s]

(c) Variação da entalpia com a temperatura

A entalpia de uma substância aumenta quando a temperatura se eleva. A relação entre o aumento de entalpia e a elevação de temperatura depende das condições (por exemplo, pressão constante ou volume constante). A condição mais importante é a de pressão constante, e o coeficiente angular da tangente à curva da entalpia contra a temperatura, a pressão constante, é chamado de **capacidade calorífica a pressão constante**, C_p, numa dada temperatura (Fig. 2.14). Formalmente temos:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \qquad \text{Definição de capacidade calorífica a pressão constante} \qquad [2.22]$$

A capacidade calorífica a pressão constante é análoga à capacidade calorífica a volume constante, e também é uma propriedade extensiva. A **capacidade calorífica molar a pressão constante**, $C_{p,m}$, é a capacidade calorífica por mol do material; é uma propriedade intensiva.

A capacidade calorífica a pressão constante relaciona a variação de entalpia com a variação de temperatura. Para uma variação infinitesimal de temperatura,

$$\text{d}H = C_p\text{d}T \qquad \text{(a pressão constante)} \qquad (2.23\text{a})$$

Se a capacidade calorífica for constante no intervalo de temperatura que se estiver investigando, tem-se que, para uma variação finita de temperatura,

$$\Delta H = C_p\Delta T \qquad \text{(a pressão constante)} \qquad (2.23\text{b})$$

Como um aumento de entalpia pode ser identificado com o calor fornecido ao sistema a pressão constante, a forma prática desta última equação é

$$q_p = C_p\Delta T \qquad (2.24)$$

Esta expressão nos mostra como medir a capacidade calorífica de uma amostra: mede-se a quantidade de calor fornecida à amostra, em condições de pressão constante (por

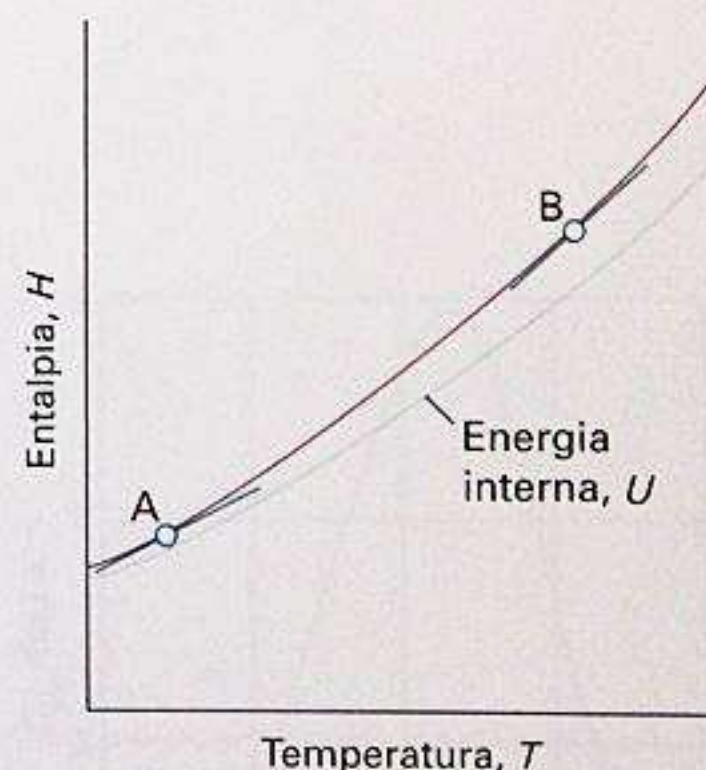



Fig. 2.14 O coeficiente angular da tangente à curva da entalpia de um sistema mantido a pressão constante contra a temperatura é igual à capacidade calorífica a pressão constante. O coeficiente angular pode variar com a temperatura, quando a capacidade calorífica varia com a temperatura. No caso dos gases, o coeficiente angular da curva da entalpia contra a temperatura, numa determinada temperatura, é maior do que o coeficiente angular da curva da energia interna contra a temperatura, e $C_{p,m}$ é maior do que $C_{V,m}$.

Tabela 2.2* Variação da capacidade calorífica molar com a temperatura, $C_{p,m}/(\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}) = a + bT + c/T^2$

	a	$b/(10^{-3}\ \mathrm{K})$	$c/(10^5\ \mathrm{K}^2)$
C(s, grafita)	16,86	4,77	−8,54
CO_2(g)	44,22	8,79	−8,62
H_2O(l)	75,29	0	0
N_2(g)	28,58	3,77	−0,50

*Outros valores podem ser vistos na *Seção de dados*.

exemplo, com a amostra exposta à atmosfera e livre para expandir-se), e acompanha-se a elevação de temperatura.

A variação da capacidade calorífica com a temperatura pode ser algumas vezes ignorada, se o intervalo de temperatura envolvido for pequeno. Esta aproximação é exata no caso de um gás perfeito monoatômico (por exemplo, um gás nobre a baixa pressão). Entretanto, quando for necessário levar em conta a variação da capacidade calorífica, uma expressão empírica conveniente é a seguinte:

$$C_{p,\mathrm{m}} = a + bT + \frac{c}{T^2} \qquad (2.25)$$

Os parâmetros empíricos a, b e c são independentes da temperatura (Tabela 2.2) e são obtidos pelo ajuste dos dados experimentais a esta expressão.

Exemplo 2.4 *Cálculo do aumento da entalpia com a temperatura*

Qual a variação da entalpia molar do N_2, quando ele é aquecido de 25°C a 100°C? Use os dados de capacidade calorífica da Tabela 2.2.

Método A capacidade calorífica do N_2 se altera com a temperatura; assim, não podemos usar a Eq. 2.23b (que admite ser constante a capacidade calorífica da substância). Portanto, temos que adotar a Eq. 2.23a, substituir a Eq. 2.25 para levar em conta a dependência da capacidade calorífica com a temperatura, e depois integrar o resultado entre 25°C e 100°C.

Resposta Por conveniência, representamos por T_1 e T_2 as temperaturas 298 K e 373 K, respectivamente. As integrais que temos que calcular são

$$\int_{H(T_1)}^{H(T_2)} \mathrm{d}H = \int_{T_1}^{T_2} \left(a + bT + \frac{c}{T^2}\right) \mathrm{d}T$$

e as integrais relevantes são

$$\int \mathrm{d}x = x + \text{constante} \qquad \int x\,\mathrm{d}x = \tfrac{1}{2}x^2 + \text{constante} \qquad \int \frac{\mathrm{d}x}{x^2} = -\frac{1}{x} + \text{constante}$$

Segue que

$$H(T_2) - H(T_1) = a(T_2 - T_1) + \tfrac{1}{2}b(T_2^2 - T_1^2) - c\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Substituindo os valores numéricos, temos

$$H(373\ \mathrm{K}) = H(298\ \mathrm{K}) + 2{,}20\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$$

Se tivéssemos admitido a capacidade calorífica constante de 29,14 $\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$ (o valor dado pela Eq. 2.25 a 25°C), teríamos encontrado que as duas entalpias diferem de 2,19 $\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$.

Exercício proposto 2.4 Em temperaturas muito baixas, a capacidade calorífica de um sólido é proporcional a T^3, e podemos escrever $C_p = aT^3$. Qual a variação de entalpia de um sólido puro aquecido de 0 K até a temperatura T (com T próximo a 0 K)?

[$\Delta H = \frac{1}{4}aT^4$]

A maioria dos sistemas se expande quando aquecidos a pressão constante. Estes sistemas efetuam trabalho sobre as respectivas vizinhanças e, portanto, parte da energia que recebem na forma de calor escapa como trabalho para as vizinhanças. Por isso, a temperatura do sistema se eleva menos quando o aquecimento é a pressão constante do que quando é a volume constante. Uma menor elevação de temperatura sinaliza maior capacidade calorífica, e concluímos então que, na maioria dos casos, a capacidade calorífica a pressão constante é maior do que a capacidade calorífica a volume constante. Veremos mais tarde (Seção 2.11) que há uma relação muito simples entre as duas capacidades caloríficas no caso de um gás perfeito:

$$C_p - C_V = nR \qquad \text{Relação entre as capacidades caloríficas de um gás perfeito} \qquad (2.26)°$$

Conclui-se então que a capacidade calorífica molar de um gás perfeito, a pressão constante, é cerca de 8 J K^{-1} mol^{-1} maior do que a capacidade calorífica molar a volume constante. Como a capacidade calorífica a volume constante de um gás monoatômico é cerca de 12 J K^{-1} mol^{-1}, a diferença mencionada é bastante significativa e não pode ser desprezada.

IMPACTO NA BIOQUÍMICA E NA CIÊNCIA DOS MATERIAIS

I2.1 Calorimetria diferencial de varredura

Um *calorímetro diferencial de varredura* (sigla inglesa DSC) mede o calor transferido, a pressão constante, de uma amostra ou para uma amostra durante um processo físico ou químico. O termo "diferencial" traduz o fato de que o comportamento da amostra é comparado com o de um material de referência, que não sofre uma variação física ou química durante a análise. O termo "varredura" indica que as temperaturas da amostra e do material de referência são aumentadas, ou "varridas", durante a análise.

Um DSC consiste em dois pequenos compartimentos que são aquecidos eletricamente, numa taxa constante. A temperatura T, num tempo t, durante uma varredura linear, é dada por $T = T_0 + \alpha t$, em que T_0 é a temperatura inicial e α é a taxa de varredura da temperatura (em kelvin por segundo, K s^{-1}). Um computador controla a potência elétrica de saída a fim de manter a mesma temperatura nos compartimentos da amostra e do material de referência durante toda a análise (veja Fig. 2.15).

Fig. 2.15 Calorímetro diferencial de varredura. A amostra e o material de referência são aquecidos em dois compartimentos idênticos, mas separados. A saída é a diferença de potência que é necessária para manter os dois compartimentos na mesma temperatura quando a temperatura do compartimento da amostra se altera.

Se nenhuma mudança física ou química ocorrer na amostra na temperatura T, escrevemos o calor transferido para amostra como $q_p = C_p\Delta T$, em que $\Delta T = T - T_0$ e C_p é considerado como independente da temperatura. Como $T = T_0 + \alpha t$, $\Delta T = \alpha t$. O processo físico ou químico requer a transferência de $q_p + q_{p,\text{ex}}$, em que $q_{p,\text{ex}}$ é a energia em excesso, transferida como calor, necessária para se obter a mesma variação de temperatura da amostra. Interpretamos $q_{p,\text{ex}}$ em termos de uma variação aparente da capacidade calorífica a pressão constante da amostra, C_p, durante a varredura da temperatura:

$$C_{p,\text{ex}} = \frac{q_{p,\text{ex}}}{\Delta T} = \frac{q_{p,\text{ex}}}{\alpha t} = \frac{P_{\text{ex}}}{\alpha}$$

em que $P_{\text{ex}} = q_{p,\text{ex}}/t$ é a potência elétrica em excesso necessária para igualar a temperatura dos compartimentos que contêm a amostra e o material de referência. Um gráfico DSC, também chamado de *termograma*, é um gráfico de P_{ex} ou de $C_{p,\text{ex}}$ em função de T (veja a Fig. 2.16). A partir da Eq. 2.23a, a variação de entalpia associada com o processo é

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,\text{ex}}\,dT$$

em que T_1 e T_2 são as temperaturas do início e do fim do processo, respectivamente. Esta relação mostra que a variação de entalpia corresponde à área sob a curva de $C_{p,\text{ex}}$ em função de T.

Fig. 2.16 Termograma da proteína ubiquitina em pH = 2,45. A proteína retém a sua estrutura nativa até cerca de 45°C e, então, sofre uma mudança conformacional endotérmica. [Adaptado de B. Chowdhry and S. LeHarne, *J. Chem. Educ.* **74**, 236 (1997).]

Através de um DSC, variações de entalpia podem ser determinadas com amostras de massa tão pequenas quanto 0,5 mg, o que representa uma vantagem significativa sobre as bombas calorimétricas ou os calorímetros de chama, que requerem vários gramas de material. A técnica é utilizada na indústria química para caracterizar polímeros em termos de sua integridade estrutural, estabilidade e organização em escala nanométrica. Por exemplo, é possível detectar a capacidade de certos polímeros, como o óxido de etileno (EO) e o óxido de propileno (PO), se autoagregarem com o aumento da temperatura. Esses copolímeros são muito utilizados como surfactantes e detergentes, com o caráter anfifílico (que atrai ambos, a água e hidrocarbonetos) dado pelo bloco PO central, hidrofóbico, e os blocos EO, mais hidrofílicos, ligados a um dos lados. Eles se agregam

formando micelas (aglomerados), à medida que a temperatura aumenta, pois o bloco PO central, mais hidrofóbico, se torna menos solúvel em temperaturas mais elevadas, mas os blocos EO terminais mantêm sua forte interação com a água. Este caráter anfifílico pronunciado das moléculas em alta temperatura leva os copolímeros a formarem micelas com formas esféricas. O processo de micelização é fortemente endotérmico, refletindo a destruição inicial das ligações de hidrogênio dos blocos de PO com a água, e é imediatamente detectado por DSC. Um aumento adicional na temperatura afeta a forma das micelas, mudando-as de esféricas para a forma de bastões. Um novo sinal DSC, mais fraco, em temperaturas mais elevadas reflete uma pequena variação de entalpia quando as micelas se agregam para formar a estrutura na forma de bastão. A diminuição acentuada na capacidade calorífica que acompanha a transição esfera-bastão reflete provavelmente a queda intensa do grau de hidratação do polímero.

A técnica também é usada para acessar a estabilidade de proteínas, ácidos nucleicos e membranas. Por exemplo, o termograma mostrado na Fig. 2.16 indica que a proteína ubiquitina sofre uma mudança conformacional endotérmica na qual um grande número de interações não covalentes (como ligações de hidrogênio) são quebradas simultaneamente, o que resulta na sua desnaturação, ou perda de sua estrutura tridimensional. A área sob a curva representa o calor absorvido nesse processo e pode ser identificada com a variação de entalpia. O termograma também revela novas interações intermoleculares na forma desnaturada. O aumento da capacidade calorífica que acompanha a transição forma nativa → forma desnaturada reflete a mudança de uma conformação nativa mais compacta para uma forma na qual as cadeias laterais de aminoácidos, mais expostas na forma desnaturada, têm interações mais fortes com as moléculas de água circundantes.

2.6 Transformações adiabáticas

Pontos fundamentais **Para uma expansão adiabática reversível de um gás perfeito, a pressão e o volume estão relacionados por uma expressão que depende da razão entre as capacidades caloríficas.**

Dispomos agora dos instrumentos para tratar das transformações de um gás perfeito que se expande adiabaticamente. É de se esperar que ocorra um abaixamento de temperatura: como há trabalho sobre as vizinhanças, mas não há troca de calor, a energia interna do gás deve diminuir e, por isso, sua temperatura se reduz. Em termos moleculares, há diminuição da energia cinética das moléculas do gás em virtude do trabalho realizado; a velocidade média das moléculas diminui e, consequentemente, a temperatura cai.

A variação da energia interna de um gás perfeito quando a temperatura passa de T_i para T_f e o volume de V_i para V_f pode ser expressa como a soma das variações em duas etapas (Fig. 2.17). Na primeira etapa só há variação de volume e a temperatura permanece constante no respectivo valor inicial. Entretanto, como a energia interna do gás perfeito é independente do volume que as moléculas ocupam, a variação global de energia interna ocorre somente a partir da segunda etapa, a variação de temperatura a volume constante. Na hipótese de a capacidade calorífica ser independente da temperatura, esta variação é

$$\Delta U = C_V(T_f - T_i) = C_V\Delta T$$

Como a expansão é adiabática, temos $q = 0$; como $\Delta U = q + w$, então segue-se que $\Delta U = w_{ad}$. O índice "ad" simboliza um processo adiabático. Portanto, igualando esta expressão com a expressão anterior que obtivemos para ΔU, temos

$$w_{ad} = C_V\Delta T \qquad (2.27)$$

Isto é, o trabalho efetuado durante a expansão adiabática de um gás perfeito é proporcional à diferença de temperatura entre os estados final e inicial. Isto é exatamente o que se espera com base na concepção molecular, pois a energia cinética média das moléculas é proporcional a T, e, portanto, uma variação de energia provocada exclusivamente pela variação de temperatura deve ser proporcional a ΔT. Na *Informação adicional 2.1* mostramos que as temperaturas inicial e final de um gás perfeito que sofre uma expansão adiabática reversível (expansão reversível em um recipiente isolado termicamente) podem ser calculadas a partir de

$$T_f = T_i\left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{1/c} \qquad (2.28a)^{\circ}_{rev}$$

em que $c = C_{V,m}/R$, ou equivalentemente

$$V_i T_i^c = V_f T_f^c \qquad (2.28b)^{\circ}_{rev}$$

Este resultado é frequentemente resumido na forma VT^c = constante.

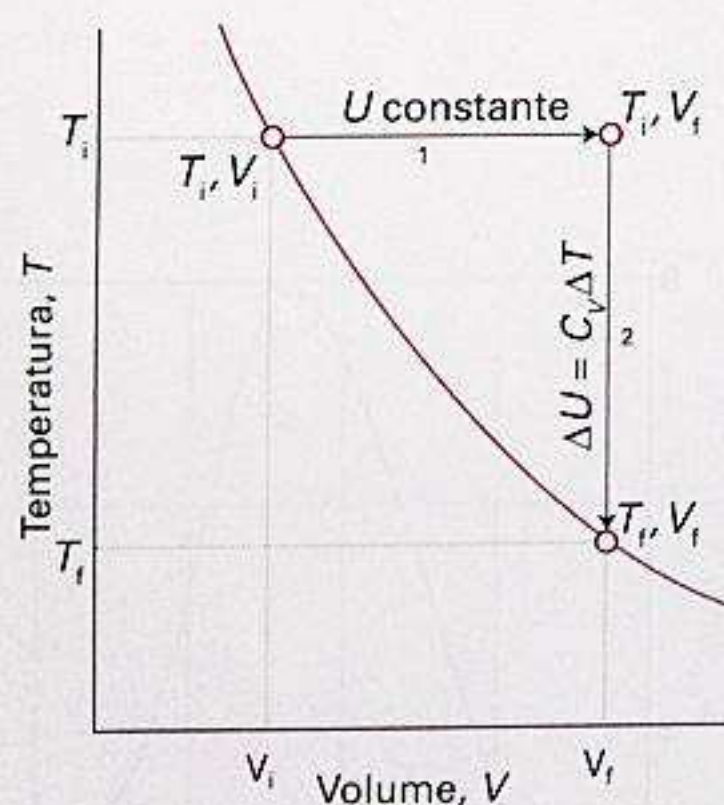



Fig. 2.17 Para obtermos uma mudança de estado de uma temperatura e volume para outra temperatura e volume, podemos imaginar que a transformação se faça em duas etapas. Na primeira, o sistema se expande a temperatura constante; não há variação da energia interna se o sistema for um gás perfeito. Na segunda, a temperatura do sistema é reduzida a volume constante. A variação global de energia interna no processo é igual à soma das variações para as duas etapas.

- **Uma breve ilustração**

Imaginemos a expansão reversível, adiabática, de 0,020 mol de Ar, inicialmente a 25°C, de 0,50 dm³ a 1,00 dm³. A capacidade calorífica do argônio a volume constante é 12,48 J K^{-1} mol^{-1}, e então c = 1,501. Portanto, pela Eq. 2.28a,

$$T_f = (298\text{ K}) \times \left(\frac{0{,}50\text{ dm}^3}{1{,}00\text{ dm}^3}\right)^{1/1{,}501} = 188\text{ K}$$

Segue-se então que $\Delta T = -110$ K; portanto, da Eq. 2.27,

$$w = \{(0{,}020\text{ mol}) \times (12{,}48\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1})\} \times (-110\text{ K}) = -27\text{ J}$$

Observe que a variação de temperatura não depende da massa do gás que se expande, mas o trabalho depende desta massa. ●

Exercício proposto 2.5 Calcule a temperatura final, o trabalho efetuado e a variação de energia interna, na expansão adiabática reversível da amônia, de 0,50 dm³ a 2,00 dm³, com as demais condições iniciais idênticas.

[195 K, −56 J, −56 J]

Também mostramos na *Informação adicional 2.1* que a pressão de um gás perfeito que sofre expansão adiabática reversível de um volume V_i até um volume V_f está relacionada à sua pressão inicial por

$$p_f V_f^{\gamma} = p_i V_i^{\gamma} \qquad \text{Expansão adiabática reversível de um gás perfeito} \qquad (2.29)^{\circ}_{\text{rev}}$$

em que $\gamma = C_{p,\text{m}}/C_{V,\text{m}}$. Este resultado está resumido na forma pV^{γ} = constante. Para um gás perfeito monoatômico (veja Seção 2.2a), e da Eq. 2.26 $C_{p,\text{m}} = \frac{5}{2}R$, de modo que $\gamma = \frac{5}{3}$. Para um gás poliatômico de moléculas não lineares (que podem rodar, além de executar translação), $C_{V,\text{m}} = 3R$; portanto, $\gamma = \frac{4}{3}$. As curvas de pressão contra volume para uma transformação reversível, adiabática, são conhecidas como **adiabáticas** e uma delas aparece na Fig. 2.18. Como $\gamma > 1$, a pressão ao longo de uma adiabática decresce mais rapidamente com o aumento do volume ($p \propto 1/V^{\gamma}$) do que o decréscimo da pressão ao longo da isoterma correspondente ($p \propto 1/V$). A explicação física para a diferença é que, numa expansão isotérmica, a energia que entra no sistema, na forma de calor, mantém a temperatura constante; com isto a pressão não cai tão significativamente nesta expansão como numa expansão adiabática.

- **Uma breve ilustração**

Quando uma amostra de argônio (que tem $\gamma = \frac{5}{3}$), a 100 kPa, se expande reversível e adiabaticamente até duplicar o seu volume inicial, a pressão final será

$$p_f = \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{\gamma} p_i = \left(\frac{1}{2}\right)^{5/3} \times (100\text{ kPa}) = 31{,}5\text{ kPa}$$

Se a duplicação do volume fosse isotérmica, a pressão final seria 50 kPa. ●

Isoterma, $p \propto 1/V$
Adiabática, $p \propto 1/V^{\gamma}$
Pressão, p
Volume, V
Temperatura, T

Fig. 2.18 Uma adiabática representa a variação da pressão com o volume quando um gás se expande adiabaticamente. Observe que a pressão tem uma queda maior numa adiabática do que numa isoterma, pois na primeira há uma diminuição da temperatura.

InterAtividade Analise como o parâmetro γ afeta a dependência da pressão em relação ao volume. A dependência entre a pressão e o volume se acentua ou diminui com o aumento do volume?

Termoquímica

Termoquímica é o estudo do calor trocado quando ocorrem reações químicas. É um ramo da termodinâmica, pois o vaso da reação e seu conteúdo constituem um sistema, e as reações químicas provocam troca de energia entre o sistema e as suas vizinhanças. Assim, podemos usar a calorimetria para medir o calor produzido ou absorvido numa reação e identificar q à variação de energia interna se a reação ocorrer a volume constante, ou à variação de entalpia se a reação ocorrer a pressão constante. Inversamente, se ΔU ou ΔH forem conhecidas para uma certa reação, é possível calcular a quantidade de calor que a reação pode produzir.

Já comentamos que um processo que libera calor para as vizinhanças é exotérmico, e um que absorve calor das vizinhanças é endotérmico. Como a liberação de calor corresponde à diminuição da entalpia de um sistema, podemos dizer que um processo exotérmico a pressão constante é aquele no qual $\Delta H < 0$. Inversamente, uma vez que a

absorção de calor provoca a elevação de entalpia do sistema, um processo endotérmico a pressão constante é aquele no qual $\Delta H > 0$.

processo exotérmico: $\Delta H < 0$ processo endotérmico: $\Delta H > 0$

2.7 Variações de entalpia-padrão

Pontos fundamentais (a) A entalpia-padrão de transição é igual ao calor trocado a pressão constante durante a transição. (b) Uma equação termoquímica é uma equação química acompanhada de sua variação de entalpia correspondente. (c) A lei de Hess estabelece que a entalpia-padrão de uma reação global é a soma das entalpias-padrão das reações individuais nas quais a reação pode ser dividida.

As variações de entalpia são geralmente registradas para os processos que ocorrem sob um conjunto de condições admitidas como padrão. Na maior parte desta exposição consideraremos a **variação de entalpia-padrão**, ΔH°, como a variação de entalpia num processo em que as substâncias, nos estados inicial e final, estão nos respectivos estados-padrão:

Um breve comentário
A definição do estado-padrão é mais sofisticada no caso de um gás real (*Informação adicional 3.2*) e no caso de soluções (Seções 5.10 e 5.11).

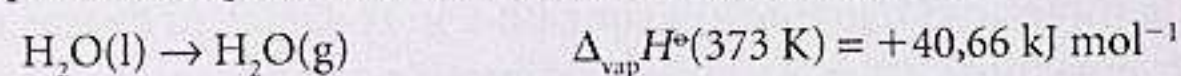
O **estado-padrão** de uma substância, numa certa temperatura, é o da substância na sua forma pura sob pressão de 1 bar.

Especificação do estado-padrão

Por exemplo, o estado-padrão do etanol líquido, a 298 K, é o etanol líquido puro, a 298 K e sob pressão de 1 bar. O estado-padrão do ferro sólido, a 500 K, é o ferro puro, a 500 K e sob pressão de 1 bar. A variação de entalpia-padrão numa reação, ou num processo físico, é a diferença entre as entalpias dos produtos, nos respectivos estados-padrão, e as entalpias dos reagentes, também nos respectivos estados-padrão, todos numa certa temperatura.

Como exemplo de variação de entalpia-padrão temos o da *entalpia-padrão de vaporização*, $\Delta_{vap}H^\circ$, que é a variação de entalpia por mol quando um líquido puro, a 1 bar, se vaporiza em gás, também a 1 bar, como na seguinte transformação:

$$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g) \qquad \Delta_{vap}H^\circ(373\ K) = +40{,}66\ kJ\ mol^{-1}$$

Uma nota sobre a boa prática A convenção moderna adiciona o nome da transição ao símbolo Δ, como, por exemplo, em $\Delta_{vap}H$. Entretanto, a convenção antiga, ΔH_{vap}, ainda é muito usada. A nova convenção é mais lógica porque o índice identifica o tipo de variação, não a grandeza física relacionada com a variação.

Como vimos nos exemplos mencionados, as entalpias-padrão podem se referir a qualquer temperatura. Entretanto, a temperatura adotada para o registro de dados termodinâmicos é de 298,15 K (correspondente a 25,00°C). A menos de observação em contrário, todos os dados termodinâmicos neste texto se referem a esta temperatura convencional.

(a) Entalpias de transformações físicas

A variação de entalpia-padrão que acompanha uma mudança de estado físico é a **entalpia-padrão de transição** que se representa por $\Delta_{trs}H^\circ$ (Tabela 2.3). A **entalpia-padrão de vaporização**, $\Delta_{vap}H^\circ$, é um exemplo. Outro é a **entalpia-padrão de fusão**, $\Delta_{fus}H^\circ$, que é a variação de entalpia-padrão na conversão de um sólido em líquido, como no caso da seguinte transformação:

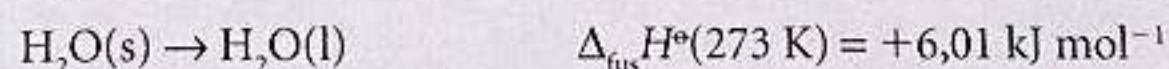
$$H_2O(s) \rightarrow H_2O(l) \qquad \Delta_{fus}H^\circ(273\ K) = +6{,}01\ kJ\ mol^{-1}$$

Em certos casos, é conveniente saber a variação de entalpia-padrão na temperatura de transição além daquela na temperatura convencional de 298 K. Os diferentes tipos de entalpia encontrados na termoquímica estão resumidos na Tabela 2.4. Nós as encontraremos várias vezes ao longo deste livro.

Tabela 2.3* Entalpias-padrão de fusão e vaporização à temperatura de transição, $\Delta_{trs}H^\circ$ (kJ mol^{-1})

	T_f/K	Fusão	T_b/K	Vaporização
Ar	83,81	1,188	87,29	6,506
C_6H_6	278,61	10,59	353,2	30,8
H_2O	273,15	6,008	373,15	40,656 (44,016 a 298 K)
He	3,5	0,021	4,22	0,084

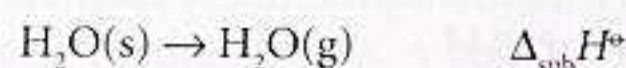
*Outros valores podem ser vistos na *Seção de dados*.

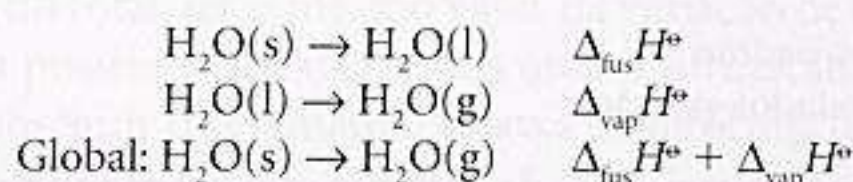
Tabela 2.4 Entalpias de transição

Transição	Processo	Símbolo*
Transição	Fase $\alpha \rightarrow$ fase β	$\Delta_{trs}H$
Fusão	$s \rightarrow l$	$\Delta_{fus}H$
Vaporização	$l \rightarrow g$	$\Delta_{vap}H$
Sublimação	$s \rightarrow g$	$\Delta_{sub}H$
Misturação	Puro $\rightarrow$ mistura	$\Delta_{mis}H$
Solução	Soluto $\rightarrow$ solução	$\Delta_{sol}H$
Hidratação	$X^{\pm}(g) \rightarrow X^{\pm}(aq)$	$\Delta_{hid}H$
Atomização	Espécies (s, l, g) $\rightarrow$ átomos (g)	$\Delta_{at}H$
Ionização	$X(g) \rightarrow X^{+}(g) + e^{-}(g)$	$\Delta_{ion}H$
Ganho de elétron	$X(g) + e^{-}(g) \rightarrow X^{-}(g)$	$\Delta_{ge}H$
Reação	Reagentes $\rightarrow$ produtos	$\Delta_{r}H$
Combustão	Composto(s, l, g) + $O_2(g) \rightarrow CO_2(g), H_2O(l, g)$	$\Delta_{c}H$
Formação	Elementos $\rightarrow$ composto	$\Delta_{f}H$
Ativação	Reagentes $\rightarrow$ complexo ativado	$\Delta^{\ddagger}H$

*Recomendações da IUPAC. No uso normal, o índice da transição é frequentemente associado ao ΔH, como em ΔH_{trs}.

Como a entalpia é uma função de estado, a variação de entalpia é independente do processo que leva de um estado a outro. Esta propriedade tem muita importância na termoquímica, pois diz que o valor de ΔH° será sempre o mesmo, qualquer que tenha sido o processo da transformação entre os mesmos estados inicial e final. Por exemplo, podemos imaginar a transformação de um sólido em vapor através da sublimação (isto é, a passagem direta do sólido a vapor),

$$H_2O(s) \rightarrow H_2O(g) \qquad \Delta_{sub}H^{\circ}$$

ou ocorrendo em duas etapas, primeiro a fusão e depois a vaporização do líquido que resulta da fusão:

$$\begin{aligned} H_2O(s) &\rightarrow H_2O(l) & \Delta_{fus}H^{\circ} \\ H_2O(l) &\rightarrow H_2O(g) & \Delta_{vap}H^{\circ} \\ \text{Global: } H_2O(s) &\rightarrow H_2O(g) & \Delta_{fus}H^{\circ} + \Delta_{vap}H^{\circ} \end{aligned}$$

Como o resultado global da via indireta é exatamente o mesmo da via direta, a variação de entalpia, nos dois casos, é a mesma (**1**) e podemos concluir que (para os processos ocorrendo na mesma temperatura)

$$\Delta_{sub}H^{\circ} = \Delta_{fus}H^{\circ} + \Delta_{vap}H^{\circ} \qquad (2.30)$$

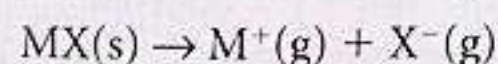
Uma conclusão imediata desta igualdade é o fato de a entalpia de sublimação de uma substância ser maior do que a entalpia de vaporização da mesma substância, pois as entalpias de fusão são sempre positivas (todas as entalpias são consideradas numa mesma temperatura).

Outra consequência de H ser uma função de estado é o fato de as variações de entalpia-padrão dos processos direto e inverso só diferirem pelo sinal (**2**):

$$\Delta H^{\circ}(A \rightarrow B) = -\Delta H^{\circ}(B \rightarrow A) \qquad (2.31)$$

Por exemplo, como a entalpia de vaporização da água é $+44$ kJ mol^{-1}, a 298 K, a entalpia de condensação do vapor de água, nesta temperatura, é -44 kJ mol^{-1}.

A vaporização de um sólido frequentemente envolve um grande aumento de energia, especialmente quando o sólido é iônico e a forte interação coulombiana entre os íons deve ser vencida em um processo como

$$MX(s) \rightarrow M^{+}(g) + X^{-}(g)$$

A **entalpia de rede**, ΔH_L, é a variação de entalpia molar padrão para este processo. A entalpia de rede é igual à energia interna de rede em $T = 0$; à temperatura ambiente, elas diferem somente em alguns quilojoules por mol, e a diferença é geralmente ignorada.

Os valores experimentais da entalpia de rede são obtidos através do **ciclo de Born-Haber**, um processo fechado de transformações que começam e terminam no mesmo ponto no qual uma das etapas é a formação do composto sólido a partir de um gás de íons muito separados.

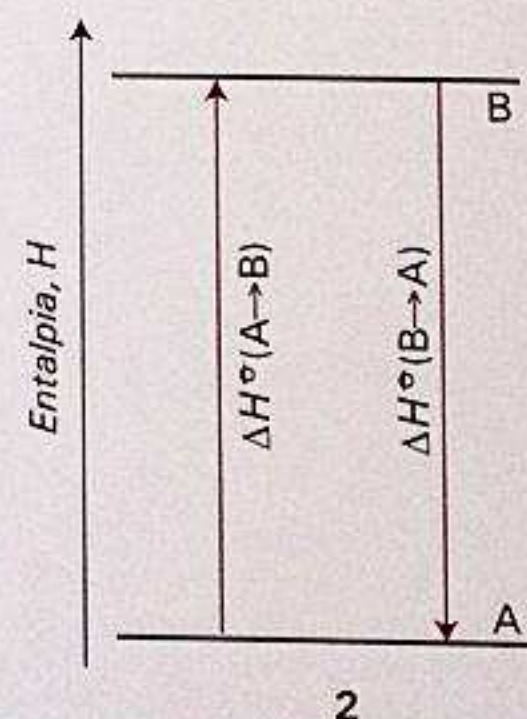
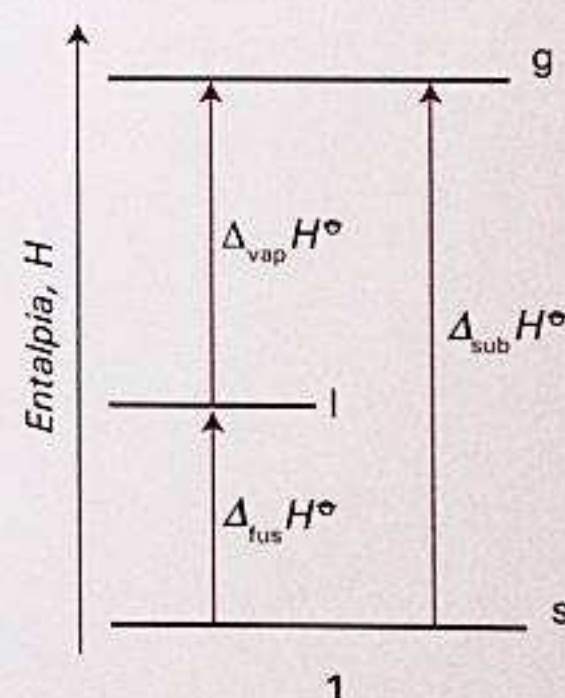
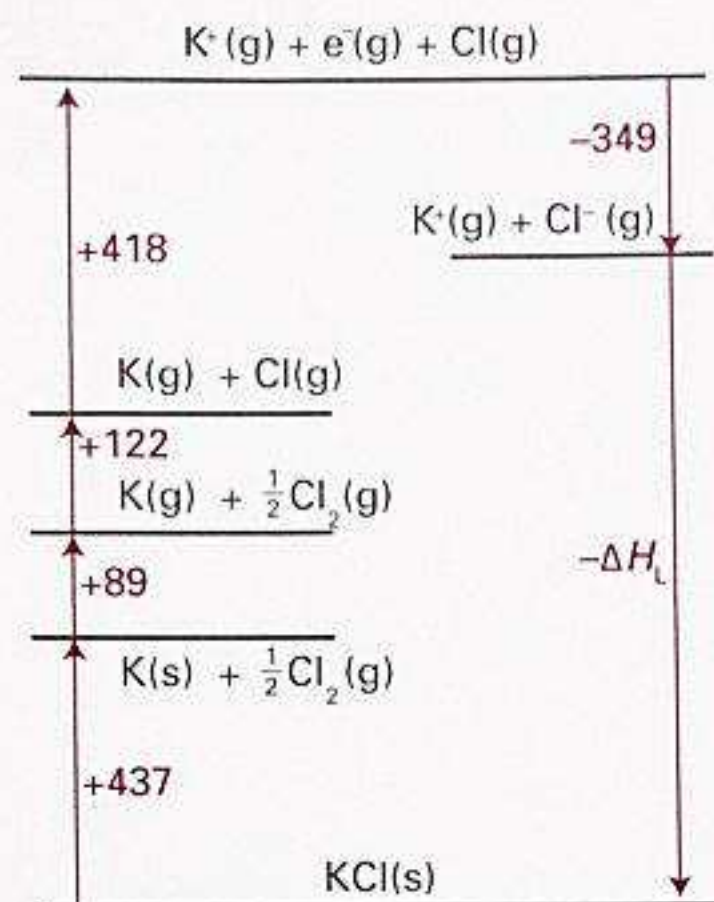



Fig. 2.19 O ciclo de Born-Haber para o KCl a 298 K. As variações de entalpia estão em quilojoules por mol.

Tabela 2.5* Entalpias de rede a 298 K

	$\Delta H_L/(\text{kJ mol}^{-1})$
NaF	787
NaBr	751
MgO	3850
MgS	3406

*Outros valores podem ser vistos na *Seção de dados*.

• Uma breve ilustração

Um ciclo de Born-Haber típico, para o cloreto de potássio, é mostrado na Fig. 2.19. Ele consiste nas seguintes etapas (começando, por conveniência, pelos elementos):

	$\Delta H^{\circ}/(\text{kJ mol}^{-1})$	
1. Sublimação do K(s)	+89	[entalpia de dissociação do K(s)]
2. Dissociação de $\frac{1}{2}Cl_2(g)$	+122	[$\frac{1}{2}$ × entalpia de dissociação do $Cl_2(g)$]
3. Ionização do K(g)	+418	[entalpia de ionização do K(g)]
4. Ligação do elétron ao Cl(g)	+349	[entalpia de ganho de elétron do Cl(g)]
5. Formação do sólido a partir do gás	$-\Delta H_L/(\text{kJ mol}^{-1})$	
6. Decomposição do composto	+437	[negativo da entalpia de formação do KCl(s)]

Como a soma dessas variações de entalpia é igual a zero, podemos inferir de

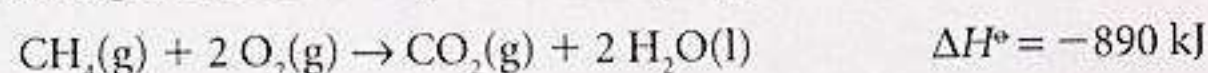
$$89 + 122 + 418 - 349 - \Delta H_L/(\text{kJ mol}^{-1}) + 437 = 0$$

que $\Delta H_L = +717 \text{ kJ mol}^{-1}$. •

Algumas entalpias de rede obtidas da mesma forma que na *breve ilustração* estão listadas na Tabela 2.5. Elas são elevadas quando os íons são muito carregados e pequenos, pois então eles estão próximos entre si e atraem fortemente uns aos outros. Vamos examinar a relação quantitativa entre entalpia de rede e estrutura na Seção 19.6.

(b) Entalpias de transformações químicas

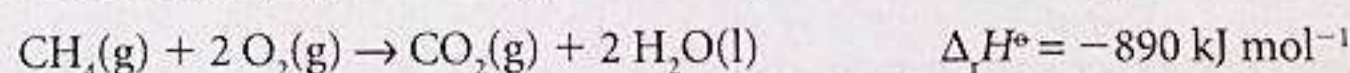
Vejamos agora as variações de entalpia que acompanham as reações químicas. Existem duas maneiras de registrar a variação de entalpia que acompanha uma reação química. Uma é escrever a **equação termoquímica**, a combinação de uma equação química com a correspondente variação de entalpia-padrão:

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H^{\circ} = -890 \text{ kJ}$$

em que ΔH° é a variação de entalpia quando os reagentes nos seus respectivos estados-padrão se transformam em produtos, também, nos seus respectivos estados-padrão:

Reagentes puros, separados, em seus estados-padrão
→ produtos puros, separados, em seus estados-padrão

Exceto no caso de reações iônicas em solução, as variações de entalpia que acompanham a mistura e a separação são insignificantes em comparação com as variações de entalpia da reação em si. Para a combustão do metano, o valor-padrão corresponde a uma reação em que 1 mol de CH_4, na forma de metano gasoso puro, a 1 bar, reage completamente com 2 mol de O_2 na forma de oxigênio gasoso puro, também a 1 bar, para dar 1 mol de CO_2 como dióxido de carbono puro a 1 bar e 2 mol de H_2O como água líquida pura a 1 bar; o valor numérico é para a reação a 298, 15 K.

Alternativamente, escrevemos a equação química e então registramos a **entalpia-padrão de reação**, $\Delta_r H^{\circ}$. Assim, para a reação de combustão, escrevemos

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta_r H^{\circ} = -890 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Para a reação da forma 2 A + B → 3 C + D, a entalpia-padrão de reação é

$$\Delta_r H^{\circ} = \{3H_m^{\circ}(C) + H_m^{\circ}(D)\} - \{2H_m^{\circ}(A) + H_m^{\circ}(B)\}$$

em que $H_m^{\circ}(J)$ é a entalpia molar padrão da espécie J na temperatura de interesse. Observe como o "por mol" de $\Delta_r H^{\circ}$ vem diretamente do fato de as entalpias molares aparecerem nesta expressão. Nós interpretamos o "por mol" observando os coeficientes estequiométricos na equação química. Neste caso, o "por mol" em $\Delta_r H^{\circ}$ significa "por 2 mol de A", "por mol de B", "por 3 mol de C", ou "por mol de D". Em geral,

$$\Delta_r H^{\circ} = \sum_{\text{Produtos}} \nu H_m^{\circ} - \sum_{\text{Reagentes}} \nu H_m^{\circ} \qquad [2.32]$$

Definição de entalpia-padrão de reação

em que cada uma das entalpias molares das espécies está multiplicada pelo respectivo coeficiente estequiométrico, ν (adimensional e positivo).

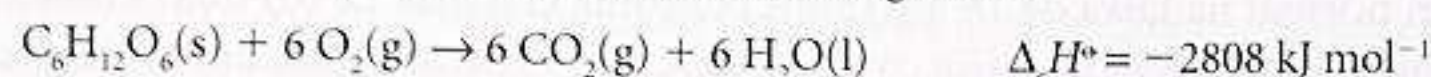
Algumas entalpias-padrão de reação têm nomes especiais e importância particular. Por exemplo, a **entalpia-padrão de combustão**, $\Delta_c H^{\circ}$, é a entalpia-padrão da reação da oxidação completa de um composto orgânico formando CO_2 gasoso e H_2O líquida, se

Tabela 2.6* Entalpias-padrão de formação e de combustão de compostos orgânicos, a 298 K

	$\Delta_f H^\circ/(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta_c H^\circ/(\text{kJ mol}^{-1})$
Benzeno, $C_6H_6(l)$	+49,0	−3268
Etano, $C_2H_6(g)$	−84,7	−1560
Glicose, $C_6H_{12}O_6(s)$	−1274	−2808
Metano, $CH_4(g)$	−74,8	−890
Metanol, $CH_3OH(l)$	−238,7	−726

* Outros valores podem ser vistos na *Seção de dados*.

o composto contiver exclusivamente C, H e O, e também N_2 gasoso, se o N estiver presente. Como exemplo, temos a combustão da glicose:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g) \rightarrow 6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l) \qquad \Delta_c H^\circ = -2808\text{ kJ mol}^{-1}$$

O valor da entalpia mostra que há o desprendimento de 2808 kJ de calor quando se queima 1 mol de $C_6H_{12}O_6$, nas condições-padrão, a 298 K. Alguns outros valores aparecem na Tabela 2.6.

(c) A lei de Hess

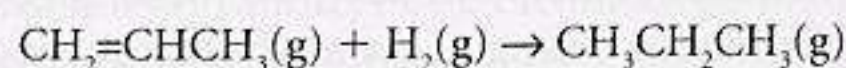
As entalpias-padrão de reações individuais podem ser combinadas para se obter a entalpia de outra reação. Esta aplicação da Primeira Lei da termodinâmica é conhecida como a **lei de Hess**:

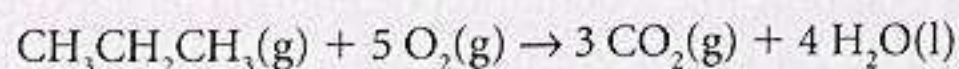
> A entalpia-padrão de uma reação global é igual à soma das entalpias-padrão das reações individuais em que a reação global possa ser dividida. **Lei de Hess**

As etapas individuais não são, necessariamente, realizáveis na prática. Para o cálculo, elas podem ser reações hipotéticas; a única exigência que se faz é a de as equações químicas estarem equilibradas. A base termodinâmica da lei de Hess é a independência de $\Delta_r H^\circ$ em relação ao caminho. Por isso, podemos partir dos reagentes especificados, passar por quaisquer reações (algumas até hipotéticas), até chegar aos produtos especificados e, no total, ter o mesmo valor da variação de entalpia. A importância da lei de Hess está na possibilidade de termos uma informação sobre certa reação, que pode ser difícil de conseguir diretamente, através de informações obtidas em outras reações.

Exemplo 2.5 *Aplicação da lei de Hess*

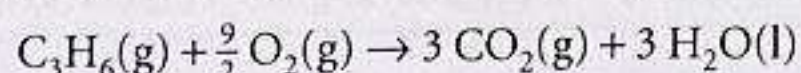
A entalpia-padrão de reação para a hidrogenação do propeno,

$$CH_2{=}CHCH_3(g) + H_2(g) \rightarrow CH_3CH_2CH_3(g)$$

é −124 kJ mol^{-1}. A entalpia-padrão de reação para a combustão do propano,

$$CH_3CH_2CH_3(g) + 5\,O_2(g) \rightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l)$$

é −2220 kJ mol^{-1}. Calcule a entalpia-padrão da combustão do propeno.

Método A chave para a resolução de problemas deste tipo é a capacidade de montar as equações termoquímicas que levam à equação desejada. Adicionam-se e subtraem-se as reações dadas, junto com quaisquer outras que forem necessárias, de modo a reproduzir a reação desejada. Ao mesmo tempo, adicionam-se e subtraem-se, do mesmo modo, as entalpias correspondentes às reações. Dados adicionais aparecem na Tabela 2.6.

Resposta A reação de combustão que se deseja é

$$C_3H_6(g) + \tfrac{9}{2}\,O_2(g) \rightarrow 3\,CO_2(g) + 3\,H_2O(l)$$

Esta reação pode ser obtida a partir da seguinte soma:

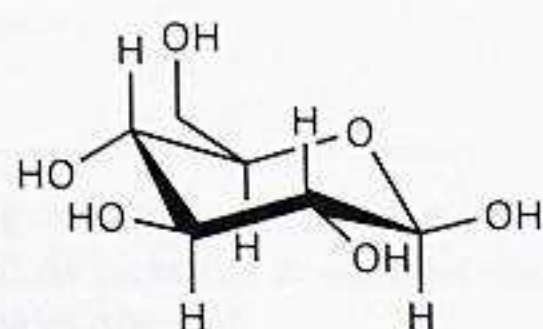
	$\Delta_r H^\circ/(\text{kJ mol}^{-1})$
$C_3H_6(g) + H_2(g) \rightarrow C_3H_8(g)$	−124
$C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \rightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l)$	−2220
$H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g)$	+286
$C_3H_6(g) + \tfrac{9}{2}\,O_2(g) \rightarrow 3\,CO_2(g) + 3\,H_2O(l)$	−2058

Exercício proposto 2.6 Calcule a entalpia de hidrogenação do benzeno a partir da entalpia da sua combustão e da entalpia da combustão do ciclo-hexano.

[-205 kJ mol^{-1}]

IMPACTO NA BIOLOGIA

I2.2 Os alimentos e as reservas de energia

As propriedades termoquímicas dos combustíveis e dos alimentos são geralmente discutidas em termos de suas *entalpias específicas*, a entalpia de combustão por grama do material. Assim, se a entalpia-padrão de combustão é $\Delta_c H^\circ$ e a massa molar do composto é M, então a entalpia específica é $\Delta_c H^\circ/M$. A Tabela 2.7 mostra a entalpia específica de vários combustíveis.

Um homem normal na faixa de 18 a 20 anos consome cerca de 12 MJ de energia por dia; uma mulher na mesma faixa etária consome cerca de 9 MJ. Se o consumo total fosse na forma de glicose (**3**; que tem uma entalpia específica de 16 kJ g^{-1}), seriam consumidos, por dia, 750 g deste açúcar por um homem e 560 g por uma mulher. Na verdade, os carboidratos de fácil digestão têm uma entalpia específica levemente mais alta (17 kJ g^{-1}) que a da glicose, de forma que uma dieta de carboidratos é um pouco menos assustadora que uma dieta de glicose pura, sendo ainda mais adequada se for na forma de fibras, celulose não digerível que ajuda a mover os produtos da digestão para o intestino.

3 α-D-Glicose
(α-D-Glicopiranose)

As gorduras são ésteres de cadeia longa, como a triestearina (a gordura da carne de boi). A entalpia de combustão de uma gordura é muito maior do que a dos carboidratos, da ordem de 38 kJ g^{-1}, e levemente menor que o dos hidrocarbonetos usados como combustíveis (48 kJ g^{-1}). As gorduras são comumente utilizadas como reservas de energia, sendo consumidas apenas quando os carboidratos, mais facilmente disponíveis, ficam em baixa quantidade. Em espécies árticas, a gordura armazenada atua, também, como uma camada isolante. Em espécies encontradas nos desertos (como os camelos), as gorduras são fontes de água, um de seus produtos de oxidação.

As proteínas também podem ser usadas como fonte de energia, mas seus componentes, os aminoácidos, são muitos valiosos para serem desperdiçados desta forma, sendo utilizados na construção de outras proteínas. Quando as proteínas são oxidadas [formando ureia, $CO(NH_2)_2$], a densidade de entalpia correspondente é comparável à dos carboidratos.

O calor liberado pela oxidação dos alimentos precisa ser descartado a fim de manter a temperatura do corpo na sua faixa típica de 35,6 a 37,8°C. Uma variedade de mecanismos contribui para este aspecto da homeostase, a capacidade de um organismo de contrabalançar as variações do meio ambiente com as respostas biológicas. A uniformidade da temperatura em todo o corpo é mantida principalmente pelo fluxo sanguíneo. Quando o calor precisa ser dissipado rapidamente, o sangue quente flui através dos capilares da pele, permitindo a descarga do excesso de energia. A radiação é outra forma de dissipar o calor; outra forma é a evaporação e a demanda de energia da vaporização da água. A evaporação remove cerca de 2,4 kJ por grama de água produzida na transpiração. Quando se faz um exercício vigoroso produzindo-se suor (pela influência de seletores térmicos no hipotálamo), cerca de 1 a 2 dm^3 de água podem ser produzidos por hora, o que corresponde a uma perda de calor de 2,4 a 5,0 MJ h^{-1}.

Tabela 2.7 Propriedades termoquímicas de alguns combustíveis

Combustível	Equação de combustão	$\Delta_c H^\circ$/(kJ mol^{-1})	Entalpia específica/(kJ g^{-1})	Densidade de entalpia (kJ dm^{-3})
Hidrogênio	$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$	-286	142	13
Metano	$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l)$	-890	55	40
Octano	$C_8H_{18}(l) + \frac{25}{2} O_2(g) \rightarrow 8\,CO_2(g) + 9\,H_2O(l)$	-5471	48	$3,8 \times 10^4$
Metanol	$CH_3OH(l) + \frac{3}{2} O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l)$	-726	23	$1,8 \times 10^4$

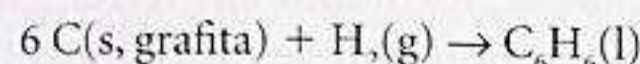
2.8 Entalpias-padrão de formação

Pontos fundamentais As entalpias-padrão de formação são definidas em termos dos estados de referência dos elementos. (a) A entalpia-padrão de reação é expressa como a diferença entre as entalpias-padrão de formação dos produtos e dos reagentes. (b) A modelagem computacional é usada para estimar entalpias-padrão de formação.

A **entalpia-padrão de formação**, $\Delta_f H^\circ$, de uma substância é a entalpia-padrão da reação de formação do composto a partir dos respectivos elementos, cada qual no seu estado de referência:

O **estado de referência** de um elemento é o seu estado mais estável, numa certa temperatura, sob pressão de 1 bar. Especificação do estado de referência

Por exemplo, o estado de referência do nitrogênio, a 298 K, é um gás de moléculas de N_2; do mercúrio é o mercúrio líquido; do carbono é a grafita; do estanho é o estanho branco (metálico). Há uma exceção a esta definição geral de estado de referência: o estado de referência do fósforo é o fósforo branco, embora esta forma alotrópica não seja a mais estável; porém, é a mais reprodutível do elemento. As entalpias-padrão de formação são expressas como entalpias por mol de moléculas ou (para substâncias iônicas) de fórmulas unitárias do composto. Por exemplo, a entalpia-padrão de formação do benzeno líquido, a 298 K, é a entalpia da reação

$$6\,C(s, \text{grafita}) + H_2(g) \rightarrow C_6H_6(l)$$

e vale +49,0 kJ mol^{-1}. As entalpias-padrão de formação dos elementos nos respectivos estados de referência são nulas em todas as temperaturas, pois são as entalpias de reações "nulas", como, por exemplo, $N_2(g) \rightarrow N_2(g)$. Algumas entalpias de formação são dadas nas Tabelas 2.6 e 2.8.

A entalpia-padrão de formação de íons em solução constitui um problema especial devido à impossibilidade de preparar uma solução somente de cátions ou somente de ânions. Este problema é resolvido definindo-se que um determinado íon, convencionalmente o íon hidrogênio, tem entalpia-padrão de formação nula em todas as temperaturas:

$$\Delta_f H^\circ(H^+, aq) = 0 \qquad [2.33]$$

Convenção para íons em solução

Assim, ao verificar que a entalpia-padrão de formação do HBr(aq) é igual a −122 kJ mol^{-1}, temos o valor que é associado à formação do $Br^-(aq)$ e escrevemos $\Delta_f H^\circ(Br^-, aq) = -122$ kJ mol^{-1}. Este valor pode ser combinado com, por exemplo, a entalpia-padrão de formação do AgBr(aq) para determinar o valor do $\Delta_f H^\circ(Ag^+, aq)$, e assim por diante. Fundamentalmente, esta definição ajusta os valores das entalpias de formação dos íons de um valor constante, que é escolhido de modo que o valor-padrão de um deles, o íon $H^+(aq)$, seja igual a zero.

Tabela 2.8* Entalpias-padrão de formação de compostos inorgânicos a 298 K

	$\Delta_f H^\circ/(\text{kJ mol}^{-1})$
$H_2O(l)$	−285,83
$H_2O(g)$	−241,82
$NH_3(g)$	−46,11
$N_2H_4(l)$	−50,63
$NO_2(g)$	−33,18
$N_2O_4(g)$	−9,16
NaCl(s)	−411,15
KCl(s)	−436,75

* Outros valores podem ser vistos na *Seção de dados*.

(a) Entalpias de reação em termos de entalpias de formação

Podemos considerar, conceitualmente, que uma reação avança pela decomposição dos reagentes nos respectivos elementos e depois pela combinação destes elementos nos produtos correspondentes. O valor de $\Delta_f H^\circ$ da reação global é igual à soma das entalpias de "decomposição" e de formação. Como a "decomposição" é a reação inversa da formação, a entalpia de uma etapa de decomposição é o negativo da entalpia de formação correspondente (4). Logo, com as entalpias de formação das substâncias temos informação suficiente para calcular a entalpia de qualquer reação, usando

Elementos
Entalpia, H
Reagentes
$\Delta_r H^\circ$
Produtos

4

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{Produtos}} \nu \Delta_f H^\circ - \sum_{\text{Reagentes}} \nu \Delta_f H^\circ \qquad (2.34a)$$

Procedimento para calcular a entalpia-padrão de reação

em que cada entalpia de formação aparece multiplicada pelo coeficiente estequiométrico correspondente. Uma forma mais sofisticada de exprimir o mesmo resultado é introduzir os **números estequiométricos** ν_J (distintos dos coeficientes estequiométricos), que são positivos para os produtos e negativos para os reagentes. Assim, podemos escrever

$$\Delta_r H^\circ = \sum_J \nu_J \Delta_f H^\circ(J) \qquad (2.34b)$$

Um breve comentário

Números estequiométricos, que têm sinal, são representados por ν_J ou $\nu(J)$. Os *coeficientes* estequiométricos são sempre positivos e representados por ν (sem subscrito).

• **Uma breve ilustração**

Segundo a Eq. 2.34a, a entalpia-padrão da reação 2 HN_3(l) + 2 NO(g) → H_2O_2(l) + 4 N_2(g) pode ser calculada do seguinte modo:

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\ominus &= \{\Delta_f H^\ominus(H_2O_2,l) + 4\Delta_f H^\ominus(N_2,g)\} - \{2\Delta_f H^\ominus(HN_3,l) + 2\Delta_f H^\ominus(NO,g)\} \\ &= \{-187{,}78 + 4(0)\}\ \text{kJ mol}^{-1} - \{2(264{,}0) + 2(90{,}25)\}\ \text{kJ mol}^{-1} \\ &= -896{,}3\ \text{kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

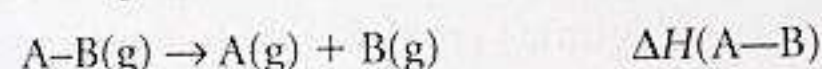
Para usar a Eq. 2.34b, identificamos $\nu(HN_3) = -2$, $\nu(NO) = -2$, $\nu(H_2O_2) = +1$ e $\nu(N_2) = +4$, e escrevemos

$$\Delta_r H^\ominus = -2\Delta_f H^\ominus(HN_3,l) - 2\Delta_f H^\ominus(NO,g) + \Delta_f H^\ominus(H_2O_2,l) + 4\Delta_f H^\ominus(N_2,g)$$

que fornece o mesmo resultado. •

(b) Entalpias de formação e modelagem molecular

Vimos como as entalpias-padrão de reação podem ser calculadas pela combinação das entalpias-padrão de formação. O problema que se coloca agora é saber se é possível chegar às entalpias-padrão de formação a partir do conhecimento da constituição química das espécies. A resposta resumida deste problema é que não há nenhum procedimento termodinamicamente exato de expressar as entalpias de formação em termos das contribuições de átomos e ligações isoladas. No passado, adotavam-se procedimentos aproximados baseados nas **entalpias médias de ligação**, ΔH(A—B), isto é, na variação da entalpia média associada ao rompimento de uma ligação A—B específica,

$$\text{A–B(g)} \rightarrow \text{A(g)} + \text{B(g)} \qquad \Delta H(\text{A—B})$$

entretanto, este procedimento é pouco confiável, em parte porque os valores de ΔH(A—B) são valores médios para uma série de compostos aparentados uns com os outros. O procedimento também não distingue entre isômeros geométricos, que têm os mesmos átomos e as mesmas ligações, mas cujas entalpias de formação podem ser significativamente diferentes.

A modelagem molecular por computador tem substituído amplamente essa abordagem mais antiga. Métodos computacionais utilizam os princípios desenvolvidos no Capítulo 10 para calcular a entalpia-padrão de formação de uma molécula desenhada no computador. Essas técnicas podem ser aplicadas a diferentes conformações da mesma molécula. No caso do metilciclo-hexano, por exemplo, a diferença calculada de energia conformacional fica entre 5,9 e 7,9 kJ mol^{-1}, com o isômero equatorial tendo a menor entalpia-padrão de formação. Estas estimativas são bem razoáveis quando comparadas com o valor experimental de 7,5 kJ mol^{-1}. Entretanto, boa concordância entre valores experimentais e calculados é rara. Os métodos computacionais quase sempre predizem corretamente qual é o isômero mais estável, mas não predizem corretamente o valor da diferença de energia conformacional. A técnica mais confiável para a determinação das entalpias de formação ainda é a calorimetria, especialmente a que usa entalpias de combustão.

2.9 Dependência das entalpias de reação com a temperatura

Pontos fundamentais A dependência da entalpia de uma reação com a temperatura é expressa pela lei de Kirchhoff.

As entalpias-padrão de muitas reações importantes foram medidas em diferentes temperaturas. Entretanto, na ausência dessas informações, é possível estimar as entalpias-padrão de reação em diferentes temperaturas a partir das capacidades caloríficas e da entalpia de reação em uma outra temperatura (Fig. 2.20). Em muitos casos, dados de capacidade calorífica são mais exatos que as entalpias de reação de modo que, dado que a informação seja disponível, o procedimento que será descrito é mais exato que a medida direta de uma entalpia de reação em temperatura elevada.

Pela Eq. 2.23a vem que, quando se aquece uma substância de T_1 até T_2, a entalpia varia de $H(T_1)$ a

$$H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p \mathrm{d}T \qquad (2.35)$$

Fig. 2.20 Ilustração da lei de Kirchhoff. Quando a temperatura se eleva, as entalpias dos produtos e dos reagentes também aumentam, mas numa extensão diferente. Em cada caso, a variação de entalpia depende das capacidades caloríficas das substâncias. A variação da entalpia da reação reflete as diferenças das variações de entalpias.

(Admitimos que não há transição de fase no intervalo de temperatura considerado.) Como esta equação vale para cada substância que participa da reação, a entalpia-padrão da reação varia de $\Delta_r H^\circ(T_1)$ para

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\circ \mathrm{d}T \qquad \text{Lei de Kirchhoff} \qquad (2.36a)$$

em que $\Delta_r C_p^\circ$ é a diferença entre as capacidades caloríficas molares dos produtos e as capacidades caloríficas molares dos reagentes, nas condições-padrão, cada qual ponderada pelo coeficiente estequiométrico correspondente na equação química:

$$\Delta_r C_p^\circ = \sum_{\text{Produtos}} \nu C_{p,\mathrm{m}}^\circ - \sum_{\text{Reagentes}} \nu C_{p,\mathrm{m}}^\circ \qquad (2.36b)$$

A Eq. 2.36a é conhecida como a **lei de Kirchhoff**. Normalmente, é uma boa aproximação admitir que $\Delta_r C_p^\circ$ seja independente da temperatura, pelo menos num intervalo razoavelmente limitado de temperatura, como ilustrado no exemplo que vem a seguir. Embora as capacidades caloríficas das substâncias possam variar, a diferença entre elas varia menos. Em alguns casos, pode-se levar em conta a influência da temperatura através da Eq. 2.25.

Exemplo 2.6 *Aplicação da lei de Kirchhoff*

A entalpia-padrão de formação da H_2O gasosa, a 298 K, é $-241{,}82$ kJ mol^{-1}. Estime o seu valor a 100°C sendo dadas as seguintes capacidades caloríficas molares, a pressão constante: H_2O(g): 33,58 J K^{-1} mol^{-1}; H_2(g): 28,82 J K^{-1} mol^{-1}; O_2(g): 29,36 J K^{-1} mol^{-1}. Admita que as capacidades caloríficas sejam independentes da temperatura.

Método Quando ΔC_p° é independente da temperatura no intervalo de T_1 a T_2, a integral na Eq. 2.36a é $(T_2 - T_1)\,\Delta_r C_p^\circ$. Portanto,

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + (T_2 - T_1)\Delta_r C_p^\circ$$

Para continuar, escreve-se a equação química, identificam-se os coeficientes estequiométricos e depois calcula-se $\Delta_r C_p^\circ$ a partir dos dados.

Resposta A reação é $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$; logo,

$$\Delta_r C_p^\circ = C_{p,\mathrm{m}}^\circ(H_2O,g) - \{C_{p,\mathrm{m}}^\circ(H_2,g) + \tfrac{1}{2} C_{p,\mathrm{m}}^\circ(O_2,g)\} = -9{,}92 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Segue-se então que

$$\Delta_r H^\circ(373 \text{ K}) = -241{,}82 \text{ kJ mol}^{-1} + (75 \text{ K}) \times (-9{,}92 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = -242{,}6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Exercício proposto 2.7 Estime a entalpia-padrão de formação do ciclo-hexano líquido, a 400 K, a partir da Tabela 2.5. [-163 kJ mol^{-1}]

Funções de estado e diferenciais exatas

Vimos, na Seção 2.2, que uma função de estado é uma propriedade que depende somente do estado atual do sistema e não depende da história anterior das transformações do sistema. A energia interna e a entalpia são exemplos de funções de estado. As propriedades que dependem do processo que liga dois estados do sistema são chamadas **funções de linha** (ou **funções do caminho**). Exemplos de funções de linha são o trabalho e o calor que são usados para atingir um estado. Não se diz que um sistema, num certo estado, tem uma certa quantidade de calor ou de trabalho, pois a energia trocada pelo sistema na forma de calor ou de trabalho depende do processo, ou seja, do caminho que é percorrido entre os estados e não do estado do sistema.

Parte de riqueza da termodinâmica é o fato de podermos usar as propriedades matemáticas das funções de estado para obter conclusões muito abrangentes sobre as relações existentes entre as propriedades físicas de um sistema e estabelecer inferências completamente inesperadas. A importância prática destes resultados é podermos combinar medidas de várias propriedades diferentes para obter o valor de uma outra propriedade que queiramos conhecer.

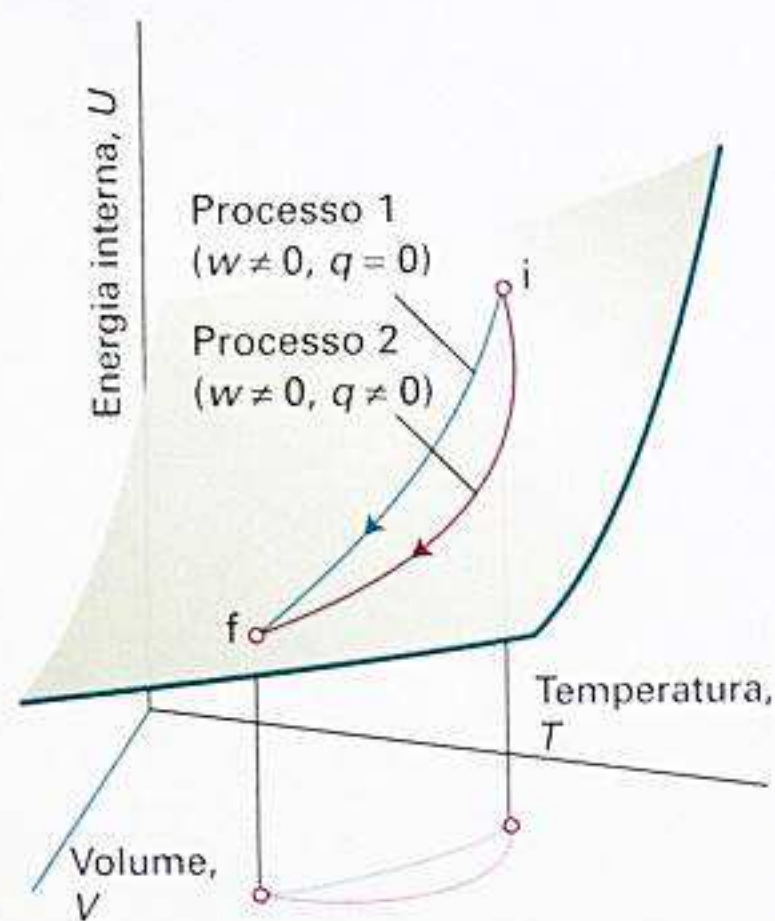



Fig. 2.21 Quando o volume e a temperatura de um sistema se alteram, modifica-se também a energia interna. Na figura, o Caminho 1 é adiabático, e o Caminho 2, não adiabático. Cada qual tem um certo valor de q e de w, mas a variação de U, ΔU, é a mesma nos dois.

2.10 Diferenciais exatas e não exatas

Pontos fundamentais A grandeza dU é uma diferencial exata; dw e dq não o são.

Imaginemos um sistema submetido aos processos ilustrados na Fig. 2.21. O estado inicial do sistema é i, e neste estado a energia interna é U_i. O sistema efetua trabalho ao se expandir adiabaticamente até o estado f. Neste novo estado, a energia interna do sistema é U_f, e o trabalho feito sobre o sistema quando ele varia ao longo do Caminho (do Processo) 1, de i a f, é w. Observe cuidadosamente as formulações: U é uma propriedade do estado; w é uma propriedade do caminho (do processo). Agora, imaginemos outro processo, Caminho 2, em que os estados inicial e final sejam os mesmos do processo anterior, mas que a expansão não é adiabática. As energias internas dos estados inicial e final são as mesmas que no processo anterior (devido ao fato de U ser uma função de estado). Entretanto, no segundo processo o sistema recebe uma energia q' na forma de calor e o trabalho efetuado w' não é igual a w. O trabalho e o calor dependem do processo, ou seja, são funções de linha.

Se um sistema evolui ao longo de um processo (por exemplo, de um aquecimento), U varia de U_i a U_f, e a variação global de U é a soma (integral) de todas as variações infinitesimais ao longo do processo:

$$\Delta U = \int_i^f dU \tag{2.37}$$

O valor de ΔU depende dos estados inicial e final do sistema, mas é independente do caminho entre eles. Esta independência da integral em relação ao caminho que liga os dois estados corresponde a dizer que dU é uma "diferencial exata". Em geral, uma **diferencial exata** é uma grandeza infinitesimal que, ao ser integrada, leva a um resultado que é independente do caminho que liga o estado inicial ao estado final.

Quando o sistema é aquecido, a energia total transferida para o sistema, na forma de calor, é igual à soma de todas as contribuições em cada ponto do processo:

$$q = \int_{i,\,\text{processo}}^{f} dq \tag{2.38}$$

Veja a diferença entre esta equação e a Eq. 2.37. Primeiramente, não escrevemos Δq, pois q não é uma função de estado e a energia fornecida como calor não pode ser expressa por $q_f - q_i$. Depois, é necessário definirmos o caminho de integração, pois q depende do processo efetuado (por exemplo, num processo adiabático temos $q = 0$, enquanto num processo não adiabático, entre os mesmos estados inicial e final, temos $q \neq 0$). Esta dependência frente ao processo se traduz dizendo que dq é uma "diferencial não exata". Em geral, uma **diferencial não exata** é uma quantidade infinitesimal que, quando integrada, dá um resultado que depende do caminho que liga os estados inicial e final. Frequentemente, escrevemos $đq$ em lugar de dq para acentuar que $đq$ não é uma diferencial exata e necessita da especificação do processo.

O trabalho feito sobre um sistema para provocar uma transformação de um estado para outro depende do processo que o sistema sofre entre os dois estados. Por exemplo, em geral o trabalho é diferente se o processo é adiabático ou se ele é não adiabático. Consequentemente, dw não é uma diferencial exata e por isso se escreve, muitas vezes, $đw$ em lugar de dw.

Exemplo 2.7 *Cálculo do trabalho, calor e energia interna*

Imaginemos um gás perfeito encerrado num cilindro provido de um pistão. Sejam T e V_i o estado inicial e T e V_f o estado final. Esta modificação do estado pode ser provocada de muitas maneiras, das quais as duas mais simples são: Processo 1, expansão livre contra uma pressão externa nula; Processo 2, expansão isotérmica reversível. Calcule w, q e ΔU em cada processo.

Método Para começar um cálculo termodinâmico, é frequentemente uma boa ideia partir dos primeiros princípios e buscar uma maneira de exprimir a grandeza desconhecida que estamos procurando em termos de outras grandezas mais fáceis de calcular. Vimos na Seção 2.2a que a energia interna de um gás perfeito depende somente da temperatura e é independente do volume que as moléculas ocupam; portanto, numa transformação isotérmica, $\Delta U = 0$. Também sabemos que, em geral, $\Delta U = q + w$. A resolução do problema depende de sabermos combinar as duas expressões. Neste ca-

pítulo, deduzimos várias expressões que permitem o cálculo do trabalho efetuado em diferentes processos; vamos agora escolher as que forem apropriadas.

Resposta Como $\Delta U = 0$ nos dois processos e como $\Delta U = q + w$ também nos dois processos, temos $q = -w$ em qualquer deles. O trabalho de expansão livre é nulo (Seção 2.3b), de modo que, no Processo 1, $w = 0$ e $q = 0$. No Processo 2, o trabalho é dado pela Eq. 2.10, de modo que $w = -nRT\ln(V_f/V_i)$ e, portanto, $q = nRT\ln(V_f/V_i)$.

Exercício proposto 2.8 Calcule w, q e ΔU na expansão isotérmica irreversível de um gás perfeito contra uma pressão externa constante e não nula.

$[q = p_{ex}\Delta V, w = -p_{ex}\Delta V, \Delta U = 0]$

2.11 Variações da energia interna

Pontos fundamentais (a) A variação de energia interna pode ser expressa em termos de variações da temperatura e do volume. A pressão interna é a variação da energia interna com o volume a temperatura constante. (b) A experiência de Joule mostrou que a pressão interna de um gás perfeito é nula. (c) A variação da energia interna com o volume e temperatura é expressa em termos da pressão interna e da capacidade calorífica, e leva a uma expressão geral para a relação entre as capacidades caloríficas.

Comecemos agora a desdobrar as consequências de dU ser uma diferencial exata explorando um sistema fechado, de composição constante (neste capítulo este será o único tipo de sistema que analisaremos). A energia interna U pode ser considerada como uma função de V, T e p; mas, como há uma equação de estado, basta estabelecer os valores de duas das variáveis para fixar o valor da terceira variável. Portanto, é possível escrever U em função de apenas duas variáveis independentes: V e T, p e T ou p e V. Vamos expressar U como uma função do volume e da temperatura, pois isso se ajusta aos propósitos da nossa discussão.

(a) Considerações gerais

Como a energia interna é uma função do volume e da temperatura, quando essas grandezas variam, a energia interna varia de

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad (2.39)$$

Expressão geral para a variação de U com T e V

A interpretação desta equação é que, em um sistema fechado de composição constante, qualquer variação infinitesimal da energia interna é proporcional às variações infinitesimais do volume e da temperatura, e os coeficientes de proporcionalidade são as duas derivadas parciais (Fig. 2.22).

Em muitos casos, estes coeficientes têm interpretação física direta, e a termodinâmica só fica difícil e obscura quando o significado de cada um deles não é evidente. No caso que estamos considerando agora, já vimos o significado de $(\partial U/\partial T)_V$ na Eq. 2.15: ele é a capacidade calorífica a volume constante, C_V. O outro coeficiente, $(\partial U/\partial V)_T$, exerce um papel importante na termodinâmica, pois ele mede a variação da energia interna de uma substância quando o seu volume varia a temperatura constante (Fig. 2.23). Vamos simbolizá-lo por π_T e, como ele tem as dimensões de uma pressão, mas surge das interações entre as moléculas no interior da amostra, vamos denominá-lo **pressão interna**:

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \quad [2.40]$$

Definição de pressão interna

Em termos da notação C_V e π_T, a Eq. 2.39 pode ser agora escrita como

$$dU = \pi_T dV + C_V dT \quad [2.41]$$

(b) A experiência de Joule

Quando não há interações entre as moléculas, a energia interna é independente da separação entre elas e, portanto, independente do volume da amostra. Logo, para um gás perfeito, podemos escrever $\pi_T = 0$. O enunciado de que $\pi_T = 0$ (isto é, a energia interna é independente do volume ocupado pela amostra) pode ser tomado como a definição de um gás perfeito, pois veremos que dele se deduz a equação de estado $pV \propto T$. Se as forças atrativas entre as partículas dominam sobre as repulsivas, a energia interna aumenta

Energia interna, U — $U + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$ — U — Temperatura, T — dT — dV — Volume, V

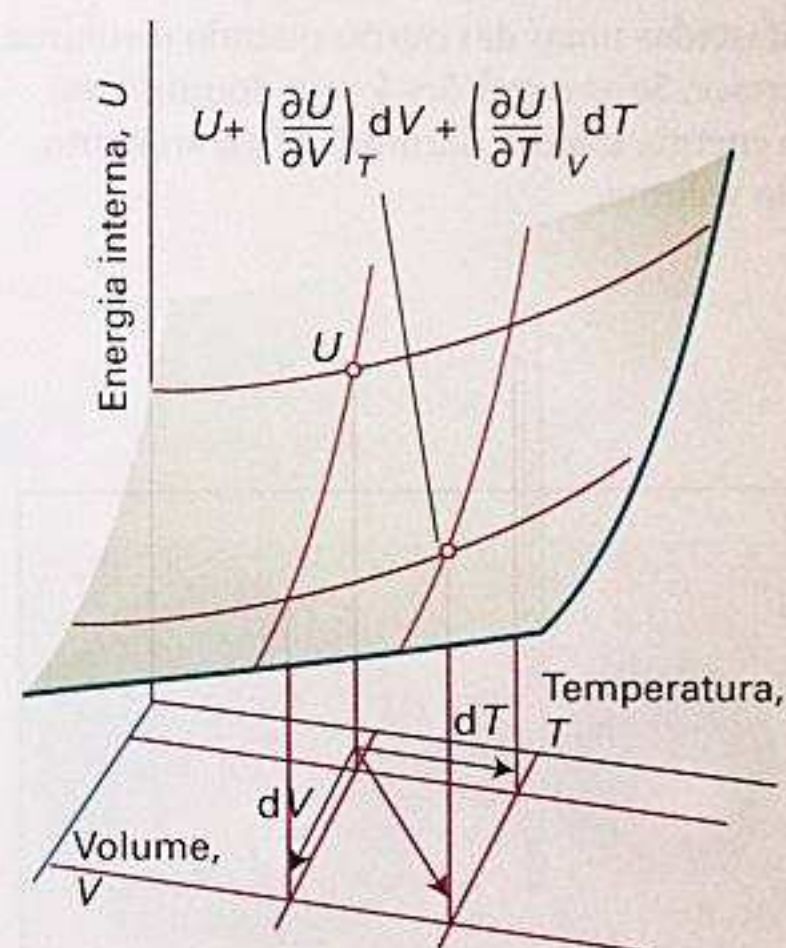



Fig. 2.22 A variação global de U, que é representada por dU, ocorre quando V e T variam. Se os infinitesimais de segunda ordem são desprezados, a variação global é a soma das variações individuais de cada variável.

Energia interna, U — π_T — U — Temperatura, T — dV — Volume, V

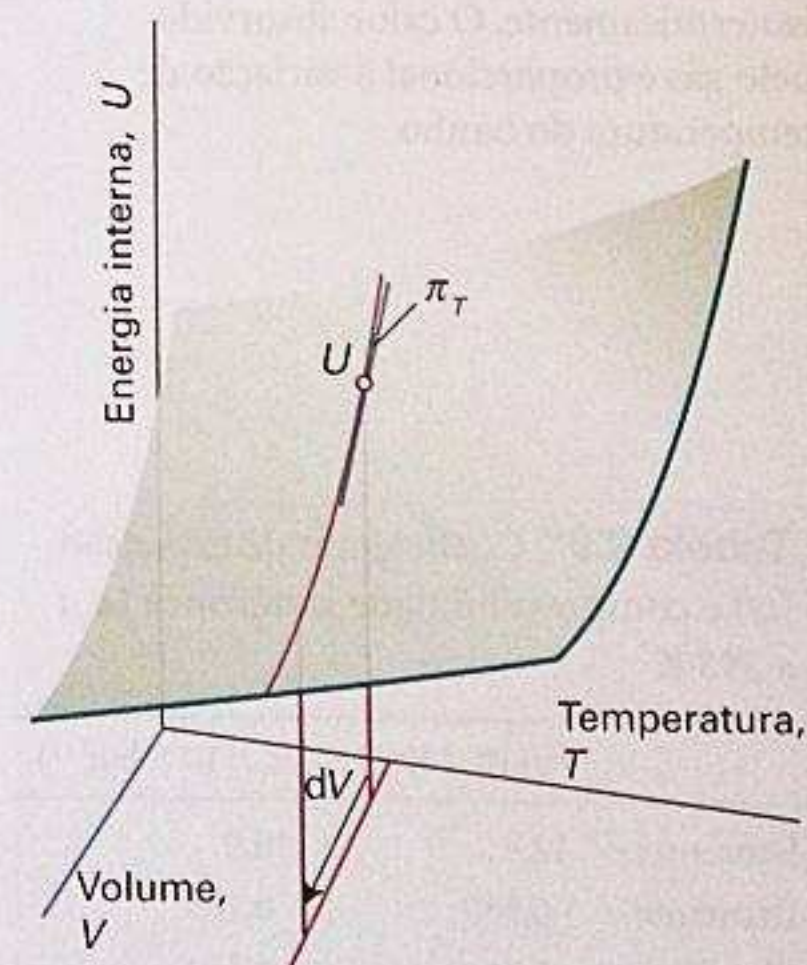



Fig. 2.23 A pressão interna, π_T, é o coeficiente angular de U em relação a V, com a temperatura sendo mantida constante.

Repulsões dominantes, $\pi_T < 0$

Gás perfeito

Atrações dominantes, $\pi_T > 0$

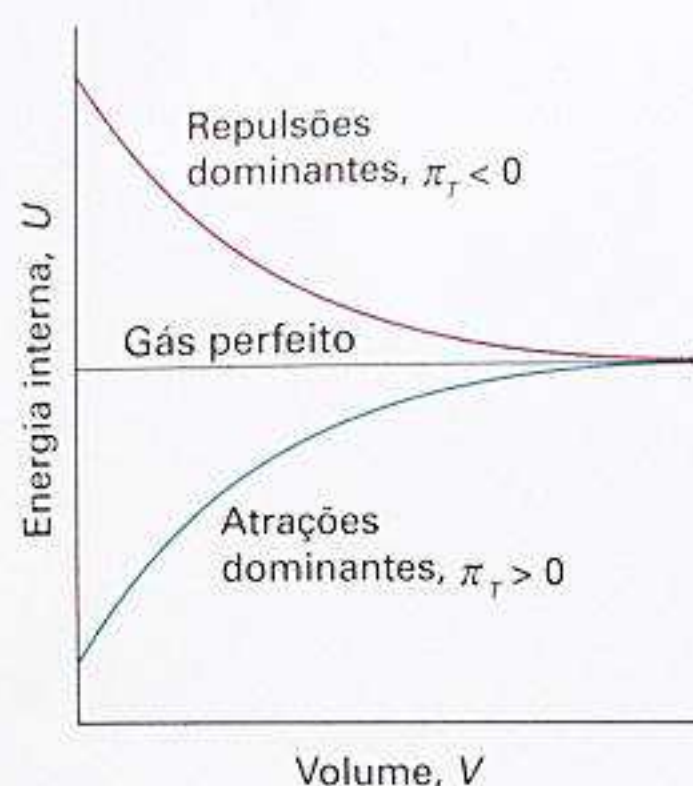
Energia interna, U

Volume, V

Fig. 2.24 Para um gás perfeito, a energia interna não depende do volume (a uma temperatura constante). Se as forças atrativas forem dominantes num gás real, a energia interna aumenta com o volume, pois as moléculas ficam em média mais afastadas umas das outras quando o volume cresce. Se as repulsões forem dominantes, a energia interna diminui com o aumento do volume.

Gás a alta pressão

Vácuo

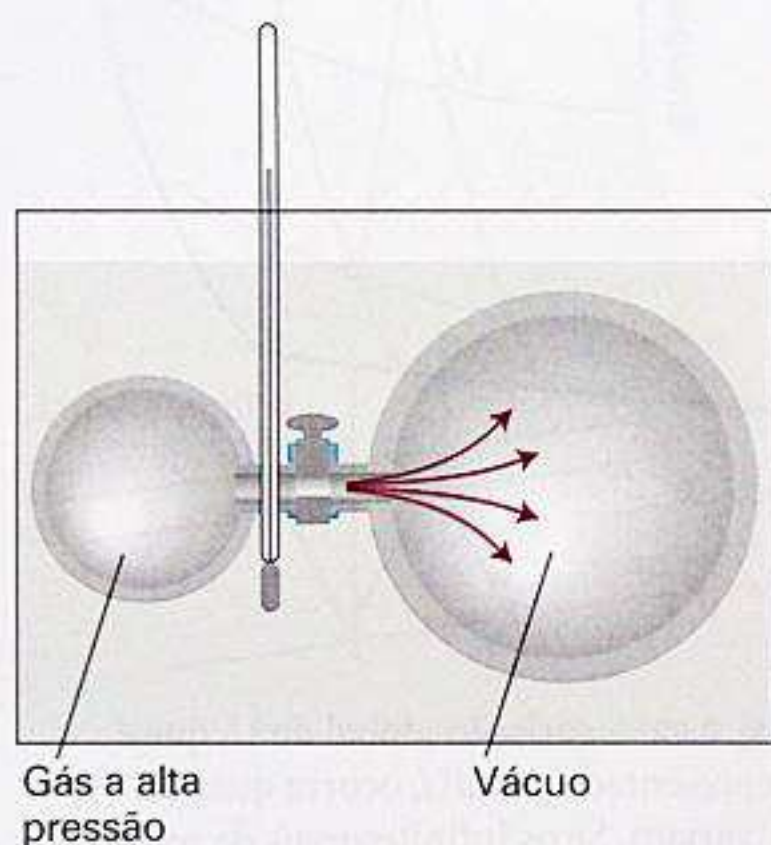



Fig. 2.25 Um diagrama esquemático da aparelhagem utilizada por Joule em uma tentativa de medir a variação da energia interna quando um gás se expande isotermicamente. O calor absorvido pelo gás é proporcional à variação de temperatura do banho.

Tabela 2.9* Coeficientes de expansão (α) e compressibilidade isotérmica (κ_T) a 298 K

	$\alpha/(10^{-4}\ K^{-1})$	$\kappa_T/(10^{-6}\ bar^{-1})$
Benzeno	12,4	90,9
Diamante	0,030	0,185
Chumbo	0,861	2,18
Água	2,1	49,0

* Mais valores podem ser vistos na *Seção de dados*.

($dU > 0$) quando o volume da amostra aumenta ($dV > 0$) e as moléculas se atraem com menos intensidade; neste caso, um gráfico da energia interna contra o volume se inclina para cima e $\pi_T > 0$ (Fig. 2.24).

James Joule imaginou que pudesse medir π_T observando a mudança de temperatura de um gás quando ocorria a sua expansão no vácuo. Ele usou dois balões metálicos imersos em um banho de água (Fig. 2.25). Um deles estava cheio de ar, a cerca de 22 atm, e o outro, vazio. Ele tentou medir a variação da temperatura da água do banho quando a torneira entre os dois balões era aberta e o ar se expandia no vácuo. Entretanto, ele não observou nenhuma variação na temperatura.

As implicações termodinâmicas da experiência são as seguintes: Não há trabalho, pois a expansão se dá no vácuo, e então $w = 0$. Não há troca de calor no sistema (no gás), pois a temperatura do banho se mantém inalterada, e então $q = 0$. Portanto, nos limites do erro da experiência, $\Delta U = 0$. Conclui-se então que U não se altera significativamente quando o gás se expande isotermicamente e que, portanto, $\pi_T = 0$. A experiência de Joule, na realidade, não era refinada. Em particular, a capacidade calorífica do aparelho era muito grande, de modo que a variação de temperatura que o gás, na realidade, provocava era muito pequena para ser detectada. Ainda assim, a partir da sua experiência, Joule obteve uma propriedade limite essencial do gás, uma propriedade de um gás perfeito, sem detectar os pequenos afastamentos, característicos dos gases reais.

(c) Variações da energia interna a pressão constante

As derivadas parciais têm muitas propriedades interessantes e as que utilizaremos com maior frequência são revistas na *Revisão de matemática 2*. O aproveitamento hábil dessas propriedades transforma uma grandeza desconhecida em outra que pode ser facilmente reconhecida, interpretada, ou medida.

Como exemplo, imaginemos que se queira saber como a energia interna varia com a temperatura em um processo em que, em vez do volume, a pressão do sistema é mantida constante. Se os dois membros da Eq. 2.41 ($dU = \pi_T dV + C_V dT$) são divididos por dT e se impõe a condição de pressão constante sobre as diferenciais resultantes, de modo que dU/dT, no lado esquerdo da equação, se transforma em $(\partial U/\partial T)_p$, obtém-se

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \pi_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + C_V$$

Normalmente, vale a pena, em termodinâmica, inspecionar o resultado de um cálculo como este a fim de verificar se ele contém grandezas físicas que possam ser reconhecidas. A derivada parcial existente no membro direito da equação é o coeficiente angular da curva do volume contra a temperatura, a uma pressão constante. Esta propriedade é normalmente registrada na forma do **coeficiente de expansão** (também chamado de coeficiente de expansão térmica), α, de uma substância, definido por

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad [2.42]$$

Definição do coeficiente de expansão

e é fisicamente a variação relativa de volume que acompanha uma elevação de temperatura. Um valor grande de α significa que o volume da amostra responde significativamente a variações de temperatura. A Tabela 2.9 lista alguns valores experimentais de α e da **compressibilidade isotérmica**, κ_T (capa), que é definida como

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \qquad [2.43]$$

Definição de compressibilidade isotérmica

A compressibilidade isotérmica é uma medida da variação relativa de volume quando a pressão sofre uma pequena variação; o sinal negativo na definição assegura que a compressibilidade é uma grandeza positiva, pois um aumento de pressão, implicando um dp positivo, provoca uma redução de volume, um dV negativo.

Exemplo 2.8 *Cálculo do coeficiente de expansão de um gás*

Deduza uma expressão para o coeficiente de expansão de um gás perfeito.

Método O coeficiente de expansão se define pela Eq. 2.42. Para usar esta expressão, basta substituir a expressão de V em termos de T obtida da equação de estado do gás. Como indicado pelo índice na Eq. 2.42, a pressão, p, é tratada como uma constante.

Resposta Como $pV = nRT$, podemos escrever

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial(nRT/p)}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V}\times\frac{nR}{p}\frac{dT}{dT} = \frac{nR}{pV} = \frac{1}{T}$$

Assim, quanto mais elevada é a temperatura, menos se altera o volume do gás perfeito com a modificação da temperatura.

Exercício proposto 2.9 Deduza uma expressão para a compressibilidade isotérmica de um gás perfeito. [$\kappa_T = 1/p$]

Quando se introduz a definição de α na equação de $(\partial U/\partial T)_p$, obtemos,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \alpha\pi_T V + C_V \quad (2.44)$$

Esta equação é absolutamente geral (desde que o sistema seja fechado e a sua composição seja constante). Ela expressa a dependência entre a energia e a temperatura, a pressão constante, em termos de C_V, que pode ser medida diretamente, em termos de α, o qual também pode ser medido, e da grandeza π_T. No caso de um gás perfeito, $\pi_T = 0$; portanto,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_V \quad (2.45)°$$

Isto é, embora a capacidade calorífica de um gás perfeito a volume constante seja definida como o coeficiente angular da curva da energia interna do gás contra a temperatura a volume constante, para um gás perfeito C_V também é o coeficiente angular da curva a pressão constante.

A Eq. 2.45 fornece um modo simples de deduzir a relação entre C_p e C_V para um gás perfeito. Assim, podemos usá-la para exprimir as duas capacidades caloríficas em termos de derivadas parciais a pressão constante:

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p \quad (2.46)°$$

Depois, usamos a relação geral $H = U + pV = U + nRT$ para termos a primeira derivada do segundo membro, o que resulta em

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + nR - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = nR \quad (2.47)°$$

que é a Eq. 2.26. Mostramos na *Informação adicional 2.2* que em geral

$$C_p - C_V = \frac{\alpha^2 TV}{\kappa_T} \quad (2.48)$$

A Eq. 2.48 se aplica a qualquer substância (isto é, ela é "universalmente válida"). Esta equação se reduz à Eq. 2.47 para um gás perfeito quando se faz $\alpha = 1/T$ e $\kappa_T = 1/p$. Como os coeficientes de expansão α de líquidos e sólidos são pequenos, é tentador concluir, da Eq. 2.48, que $C_p \approx C_V$. Mas a conclusão pode ser errada, pois a compressibilidade κ_T também pode ser pequena, de modo que α^2/κ_T pode ser grande. Isto é, embora o trabalho para deslocar a atmosfera possa ser pequeno, o trabalho para afastar os átomos de um sólido, na expansão, pode ser grande. Como ilustração, no caso da água a 25°C, a Eq. 2.48 dá $C_{p,m} = 75{,}3\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$ e $C_{V,m} = 74{,}8\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$. Em certos casos, a diferença entre as duas capacidades caloríficas pode chegar a 30%.

2.12 O efeito Joule-Thomson

Pontos fundamentais **O efeito Joule-Thomson é a variação da temperatura de um gás quando ele sofre uma expansão isentálpica.**

Nós podemos levar a cabo um conjunto semelhante de operações para a entalpia, $H = U + pV$. As grandezas U, p e V são funções de estado; portanto, H também é uma função de estado e dH é uma diferencial exata. Acontece que H será uma função termodinâmica útil quando a pressão estiver sob o nosso controle: vimos uma amostra disso

na relação $\Delta H = q_p$ (Eq. 2.19b). Vamos considerar, portanto, H como uma função de p e T, e adaptaremos os argumentos da Seção 2.11 para encontrar uma expressão para a variação de H com a temperatura a volume constante. Como é explicado na *Justificativa 2.2* a seguir, temos, para um sistema fechado de composição constante,

$$dH = -\mu C_p dp + C_p dT \tag{2.49}$$

em que o **coeficiente de Joule-Thomson,** μ (mi), é definido como

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \tag{2.50}$$

Definição do coeficiente de Joule-Thomson

Esta relação será útil para relacionar as capacidades caloríficas a pressão constante e a volume constante e para uma discussão da liquefação dos gases.

Justificativa 2.2 *A variação da entalpia com a pressão e a temperatura*

Como H é uma função de p e T, podemos escrever que, quando as duas grandezas variam infinitesimalmente, a entalpia varia de

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT \tag{2.51}$$

A segunda derivada parcial é C_p; nossa tarefa aqui é expressar $(\partial H/\partial p)_T$ em termos de grandezas conhecidas. Se a entalpia é constante, $dH = 0$, o que implica

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = -C_p dT \qquad \text{a } H \text{ constante}$$

A divisão de ambos os lados por dp dá

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -C_p\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -C_p\mu$$

que leva diretamente à Eq. 2.49.

(a) Observação do efeito Joule-Thomson

A análise do coeficiente Joule-Thomson é central nos problemas tecnológicos associados à liquefação dos gases. É indispensável que saibamos interpretá-lo fisicamente e medi-lo. Como será mostrado na *Justificativa* a seguir, a sagacidade indispensável para impor o vínculo de entalpia constante a uma mudança de estado, de modo que o processo seja **isentálpico,** foi proporcionada por Joule e William Thomson (mais tarde Lorde Kelvin). Eles fizeram um gás expandir-se através de uma barreira porosa, de uma pressão constante até outra, também constante, e acompanharam a diferença de temperatura provocada pela expansão (Fig. 2.26). A montagem da experiência era termicamente isolada, de modo que o processo era adiabático. Observaram que a temperatura era mais baixa no lado da seção de pressão mais baixa e que a diferença de temperatura entre os dois lados era proporcional à diferença de pressões. Este resfriamento nesta expansão adiabática é conhecido como **efeito Joule-Thomson.**

Justificativa 2.3 *O efeito Joule-Thomson*

Mostramos agora que a montagem experimental faz com que a expansão ocorra com a entalpia constante. Como todas as variações do gás ocorrem adiabaticamente, $q = 0$, o que implica $\Delta U = w$. Consideremos o trabalho feito quando o gás passa através da barreira. Vejamos o que acontece na passagem de uma quantidade fixa do gás, que inicialmente está no lado da pressão alta p_i na temperatura T_i ocupando o volume V_i (Fig. 2.27). O gás emerge no lado da pressão baixa com a pressão p_f na temperatura T_f e ocupando o volume V_f. O gás à esquerda é comprimido isotermicamente pelo gás a montante, que atua como se fosse um pistão. A pressão relevante é p_i e o volume varia de V_i a 0; portanto, o trabalho feito sobre o gás é

$$w_1 = -p_i(0 - V_i) = p_iV_i$$

Termopares
Barreira porosa
Gás a baixa pressão
Isolamento
Gás a alta pressão

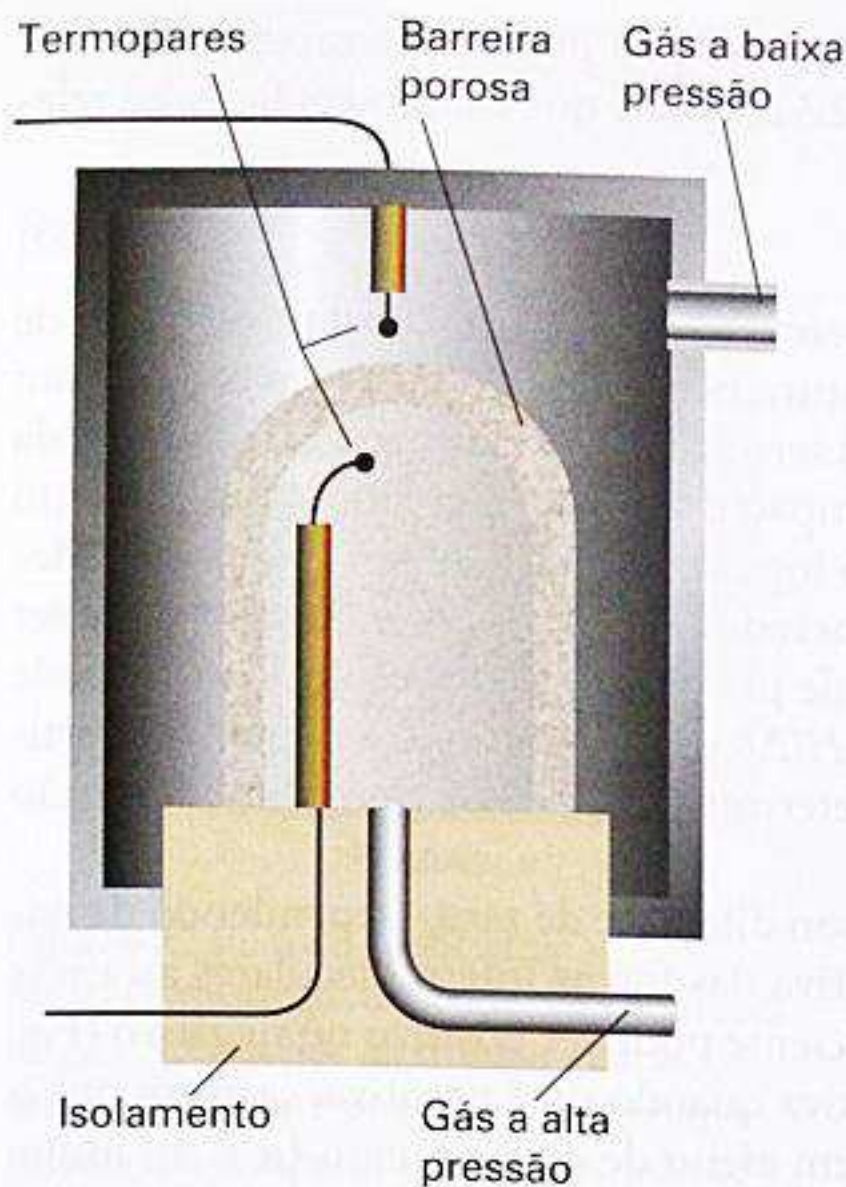



Fig. 2.26 Diagrama da montagem para medir o efeito Joule-Thomson. O gás se expande através da barreira porosa, que age como uma válvula de estrangulamento, e todo o aparelho fica termicamente isolado. Como explicado no texto, esta montagem propicia uma expansão isentálpica (expansão a entalpia constante). Conforme a natureza e as condições do gás, a expansão pode provocar aquecimento ou resfriamento.

Válvula de estrangulamento
Pressão a montante
Pressão a jusante
p_i, V_i, T_i
p_f, V_f, T_f

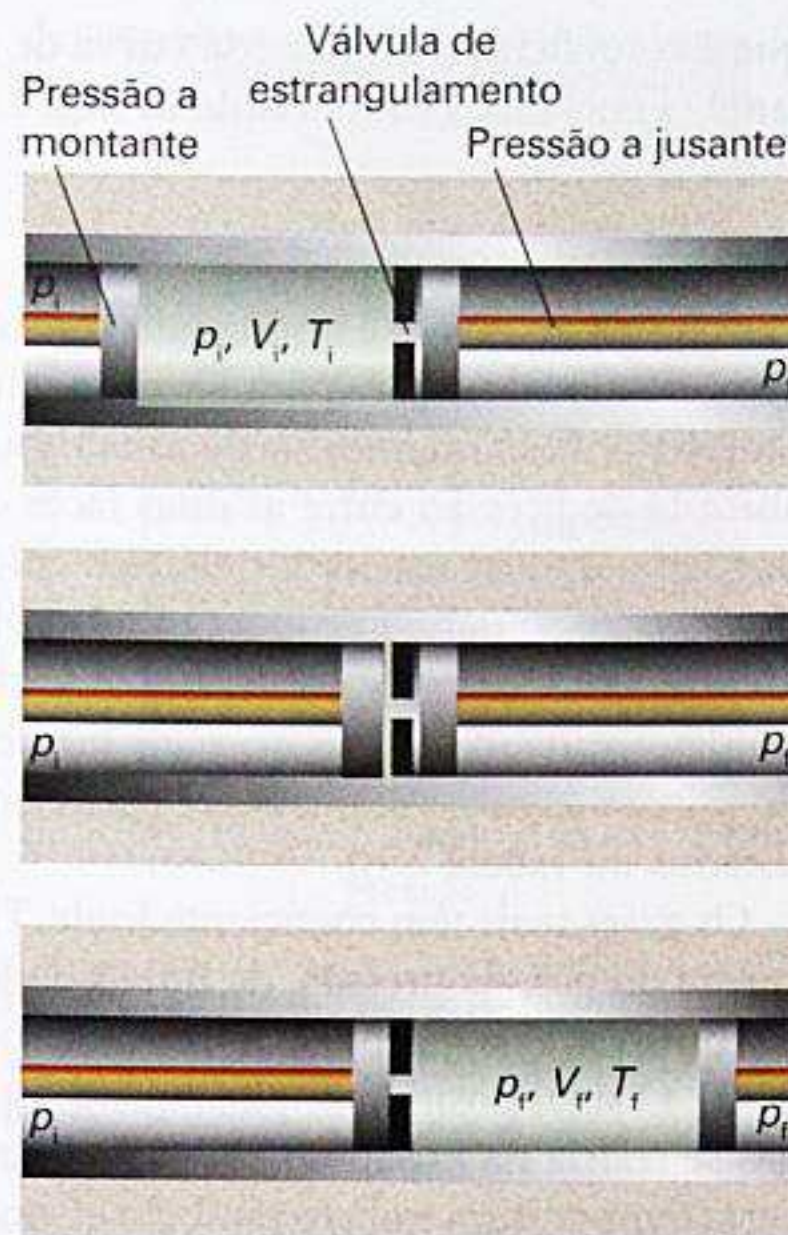



Fig. 2.27 Diagrama esquemático para análise termodinâmica do efeito Joule-Thomson. Os pistões correspondem aos gases a montante e a jusante da válvula e mantêm constante a pressão em cada lado da válvula. Os três esquemas, de cima para baixo, representam a passagem de uma certa massa do gás através da válvula, num processo que ocorre a entalpia constante.

À direita da barreira, o gás se expande isotermicamente (mas, possivelmente, em uma temperatura diferente da inicial) contra uma pressão constante p_f proporcionada pelo gás a jusante, que atua como se fosse um pistão impelido pelo gás que passa pela válvula. O volume muda de 0 para V_f e o trabalho feito sobre o gás neste estágio é

$$w_2 = -p_f(V_f - 0) = -p_f V_f$$

O trabalho total feito sobre o gás é a soma dos dois trabalhos, ou seja,

$$w = w_1 + w_2 = p_i V_i - p_f V_f$$

Assim, a variação da energia interna do gás ao passar de um para o outro lado da barreira é

$$U_f - U_i = w = p_i V_i - p_f V_f$$

Reordenando esta expressão,

$$U_f + p_f V_f = U_i + p_i V_i \qquad \text{ou} \qquad H_f = H_i$$

Portanto, a expansão ocorre sem variação de entalpia.

A grandeza que se mede na experiência é a razão entre a variação de temperatura e a variação de pressão $\Delta T/\Delta p$. Como a entalpia é constante, esta razão, no limite de Δp muito pequena, mostra que a grandeza termodinâmica que é medida é $(\partial T/\partial p)_H$, que é o coeficiente Joule-Thomson, μ. Portanto, a interpretação física que se pode atribuir a μ é que ele é a razão entre a variação de temperatura e a variação de pressão quando o gás se expande sob condições que asseguram que não há nenhuma variação de entalpia.

A medição de μ é feita nos dias de hoje de forma indireta e envolve a medida do **coeficiente Joule-Thomson isotérmico,**

$$\mu_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \qquad \text{Definição do coeficiente Joule-Thomson isotérmico} \qquad [2.52]$$

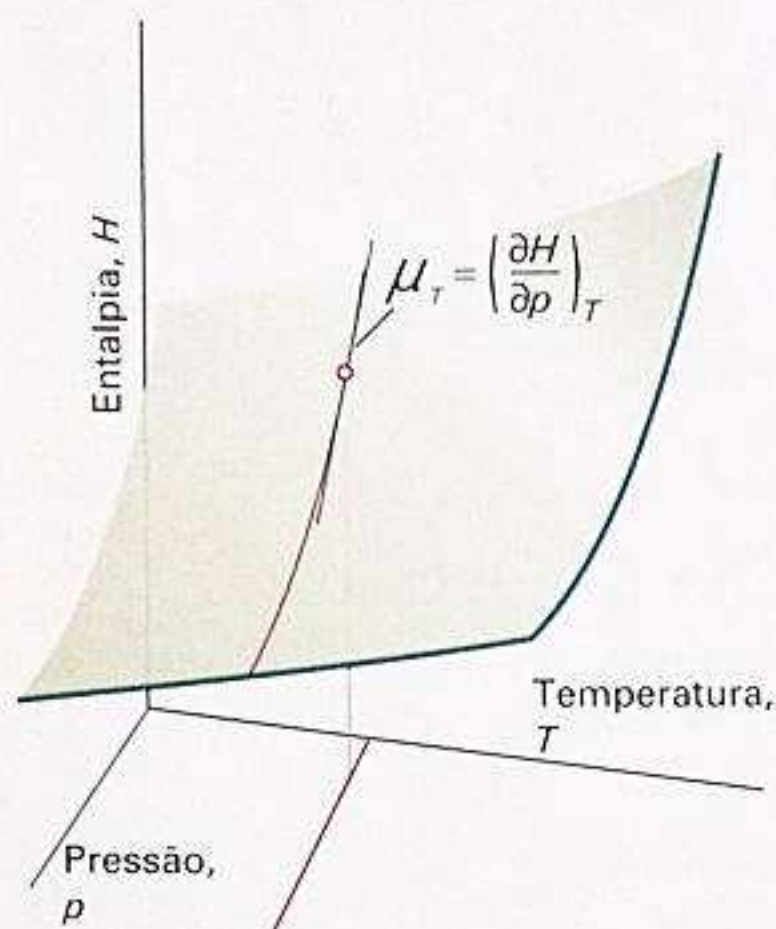



Fig. 2.28 O coeficiente Joule-Thomson isotérmico é o coeficiente angular da variação de entalpia em função da variação de pressão, com a temperatura sendo mantida constante.

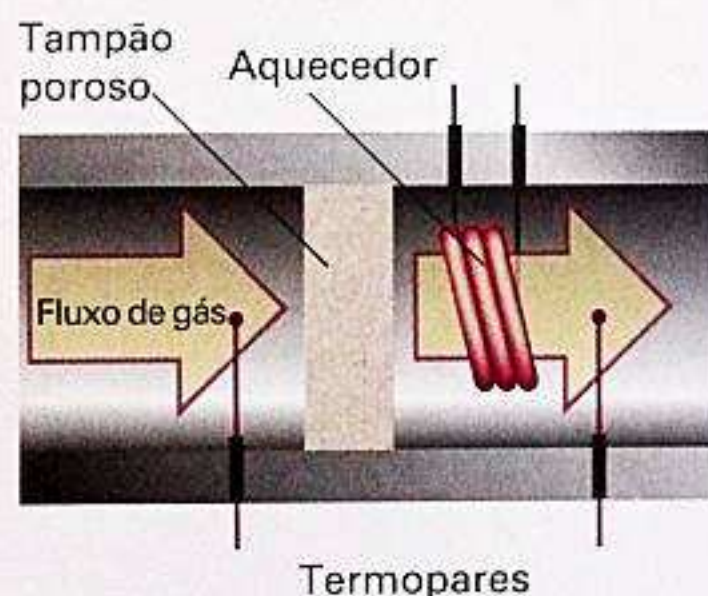



Fig. 2.29 Diagrama esquemático do dispositivo usado para medir o coeficiente Joule-Thomson isotérmico. O aquecimento elétrico necessário para anular o resfriamento que surge devido à expansão é interpretado como ΔH e é usado para calcular $(\partial H/\partial p)_T$, que depois se converte em μ, conforme se explica no texto.

Tabela 2.10* Temperaturas de inversão (T_I), pontos de fusão (T_f) e de ebulição (T_{eb}) normais e coeficientes Joule-Thomson (μ) a 1 atm e 298 K

	T_I/K	T_f/K	T_{eb}/K	μ/(K bar^{-1})
Ar	723	83,8	87,3	
CO_2	1500	194,7	+1,10	
He	40	4,2	−0,060	
N_2	621	63,3	77,4	+0,25

* Outros valores podem ser vistos na *Seção de dados*.

que é o coeficiente angular da curva de entalpia contra a pressão a temperatura constante (Fig. 2.28). Comparando as Eqs. 2.51 e 2.52, vemos que os dois coeficientes relacionam-se por

$$\mu_T = -C_p\mu \qquad [2.53]$$

Para medir μ_T, o gás é bombeado continuamente, numa pressão constante, através de um trocador de calor (para ter uma temperatura bem determinada), e passa por um tampão poroso no interior de uma tubulação termicamente isolada. Mede-se a queda abrupta de pressão entre as duas faces do tampão e se anula o efeito de resfriamento por meio de um aquecedor elétrico colocado logo depois do tampão (Fig. 2.29). Mede-se então a energia proporcionada pelo aquecedor. Como $\Delta H = q_p$, o calor pode ser identificado como o valor de ΔH. A variação de pressão Δp é conhecida; logo, μ_T pode ser determinado a partir do valor limite de $\Delta H/\Delta p$ quando $\Delta p \to 0$ e depois convertido para μ. Alguns valores deste coeficiente, determinado por esse procedimento, estão listados na Tabela 2.10.

Os gases reais têm coeficiente Joule-Thomson diferente de zero. Dependendo da natureza do gás, da pressão, da intensidade relativa das forças intermoleculares atrativas e repulsivas e da temperatura, o sinal do coeficiente pode ser positivo ou negativo (Fig. 2.30). O sinal positivo implica que dT é negativa quando dp é negativa, caso em que o gás se resfria na expansão. Os gases que exibem efeito de aquecimento ($\mu < 0$) numa certa temperatura exibem também efeito de resfriamento ($\mu > 0$) nas temperaturas abaixo de uma certa **temperatura de inversão** superior, T_I (Tabela 2.10 e Fig. 2.31). Como mostra a Fig. 2.31, um gás tem, nos casos típicos, duas temperaturas de inversão: uma elevada e outra baixa.

O "refrigerador Linde" aproveita-se da expansão Joule-Thomson para liquefazer gases (Fig. 2.32). O gás, previamente comprimido, expande-se através de uma válvula; resfria-se e é recirculado de modo a resfriar o gás que entra na válvula. O gás resfriado passa pela válvula e sofre novo resfriamento, e assim sucessivamente. Chega-se a um ponto em que o gás circulante está tão frio que ocorre a condensação.

Para um gás perfeito, $\mu = 0$; portanto, sua temperatura se mantém inalterada numa expansão Joule-Thomson. (Uma simples expansão adiabática resfria um gás perfeito, pois o gás realiza trabalho; lembre-se da Seção 2.6.) Este comportamento característico mostra claramente que as forças intermoleculares participam decisivamente da intensidade do efeito. É importante observar, porém, que o coeficiente Joule-Thomson de um gás real não tende necessariamente a zero quando a pressão tende a zero, embora a equação de estado do gás se aproxime da equação de estado do gás perfeito. O coeficiente comporta-se de forma semelhante às propriedades mencionadas na Seção 1.3b, no sentido de que ele depende das derivadas parciais das variáveis e não apenas de p, V ou T.

(b) Interpretação molecular do efeito Joule-Thomson

O modelo cinético dos gases (Seção 1.2b) e o teorema de equipartição (Seção F.5) implicam que a energia cinética média das moléculas em um gás é proporcional à temperatura. Segue que a redução da velocidade média das moléculas é equivalente ao resfriamento do gás. Se a velocidade das moléculas pode ser reduzida até o ponto em que moléculas vizinhas possam capturar uma a outra através das suas atrações intermoleculares, então o gás resfriado condensará em um líquido.

Para reduzir a velocidade das moléculas de um gás, fazemos uso de um efeito semelhante àquele que é visto quando uma bola é lançada no ar: quando ela sobe, ela reduz a velocidade devido à atração gravitacional da Terra, e sua energia cinética é convertida em energia potencial. Vimos na Seção 1.3 que as moléculas em um gás real se atraem umas às outras (a atração não é gravitacional, mas o efeito é o mesmo). Segue que, se podemos fazer com que as moléculas se movam para longe uma da outra, como uma bola que sobe da superfície de um planeta, então as suas velocidades devem diminuir. É muito fácil mover as moléculas para longe uma da outra: basta que permitamos que o gás se expanda para que aumente a separação média entre as moléculas. Portanto, para resfriar um gás, permitimos que ele se expanda sem que entre qualquer energia a partir das vizinhanças na forma de calor. Quando o gás se expande, as moléculas se afastam entre si ocupando o volume disponível. Ao fazerem isso, as moléculas lutam contra a atração exercida pelas moléculas vizinhas. Como alguma energia cinética tem que ser convertida em energia potencial para alcançar maiores separações, as moléculas se movimentam mais lentamente quando aumenta a separação entre elas. Esta sucessão de eventos moleculares explica o efeito Joule-Thomson: o resfriamento de um gás real através de uma expansão adiabática. O efeito de resfriamento, que corresponde a $\mu > 0$, é ob-

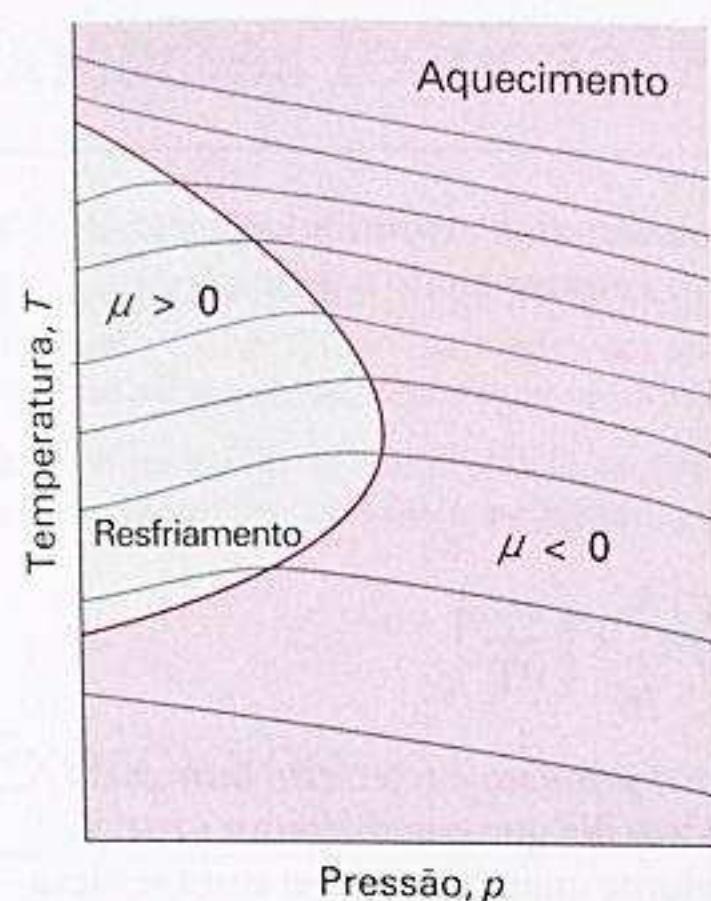



Fig. 2.30 O sinal do coeficiente Joule-Thomson, μ, depende das condições do gás. No interior da fronteira curva, área sombreada, é positivo; no exterior, é negativo. A temperatura correspondente a uma certa pressão sobre a fronteira é a "temperatura de inversão" na referida pressão. Para uma dada pressão, a temperatura deve estar abaixo de um certo valor para que o gás se resfrie na expansão. Porém, se a temperatura ficar muito baixa, encontra-se outra vez a fronteira e haverá aquecimento na expansão. A redução da pressão em condições adiabáticas desloca o sistema sobre uma das isentálpicas, curvas de entalpia constante. A curva de temperaturas de inversão passa pelos pontos das isentálpicas em que há mudança de seus coeficientes angulares de negativo para positivo.

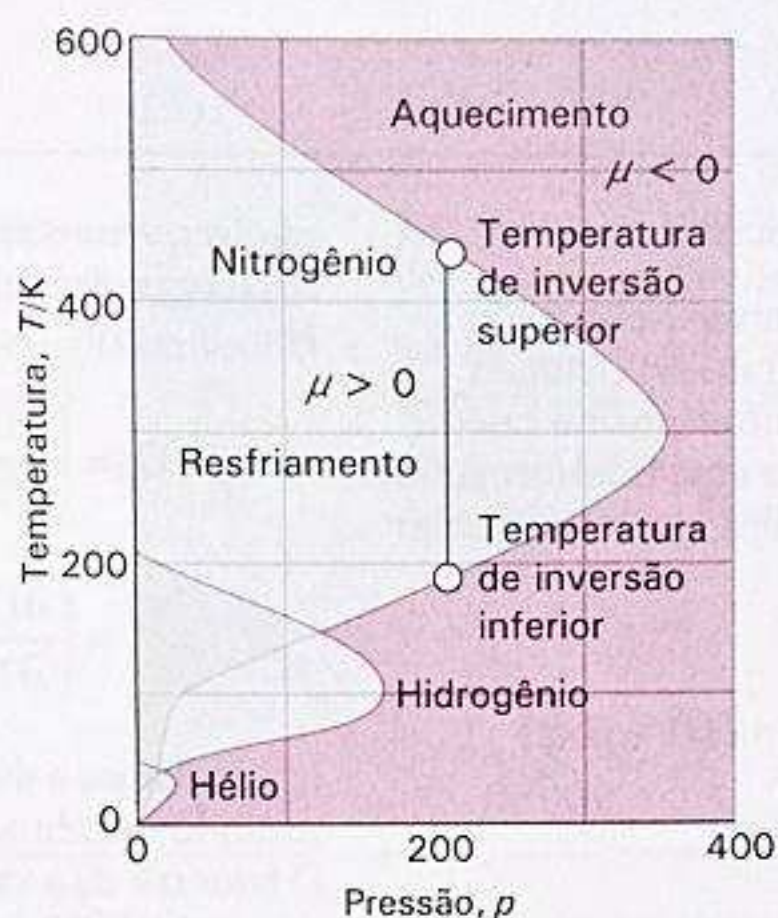



Fig. 2.31 As temperaturas de inversão de três gases reais: nitrogênio, hidrogênio e hélio.

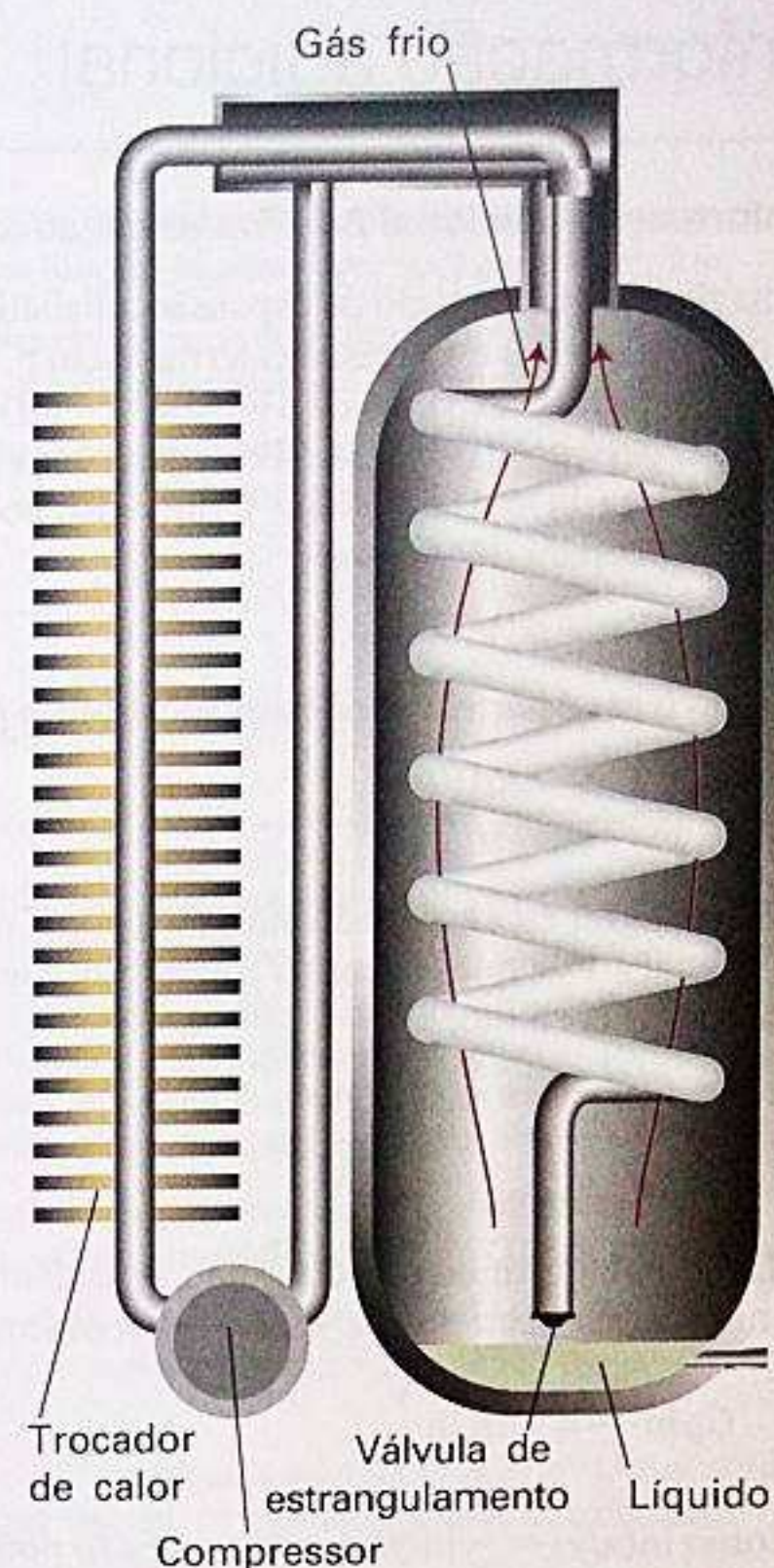



Fig. 2.32 Diagrama do princípio do refrigerador Linde. O gás é recirculado e, enquanto estiver com temperatura inferior à de inversão, resfria-se ao se expandir através da válvula. O gás resfriado resfria, por sua vez, o gás comprimido, que se resfria mais ainda na expansão. No final, o gás liquefeito emerge da válvula de expansão.

servado nas condições em que as interações atrativas são dominantes ($Z < 1$, Eq. 1.17), porque as moléculas ao se afastarem entre si contra as forças atrativas se movimentam mais lentamente. Para moléculas nas condições em que as forças repulsivas são dominantes ($Z > 1$), o efeito Joule-Thomson resulta no aquecimento do gás, ou seja, $\mu < 0$.

Lista das equações importantes

Propriedade	Equação	Comentário
Primeira Lei da termodinâmica	$\Delta U = q + w$	Convenção aquisitiva
Trabalho de expansão	$\mathrm{d}w = -p_{ex}\mathrm{d}V$	$p_{ex} = 0$ corresponde à expansão livre
Trabalho de expansão contra uma pressão externa constante	$w = -p_{ex}\Delta V$	
Trabalho de expansão isotérmica reversível de um gás perfeito	$w = -nRT\ln(V_f/V_i)$	Isotérmico, reversível, gás perfeito
Capacidade calorífica a volume constante	$C_V = (\partial U/\partial T)_V$	Definição
Capacidade calorífica a pressão constante	$C_p = (\partial H/\partial T)_p$	Definição
Relação entre as capacidades caloríficas	$C_p - C_V = nR$	Gás perfeito
Entalpia	$H = U + pV$	Definição
Entalpia-padrão de reação	$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{Produtos}} \nu H_m^\circ - \sum_{\text{Reagentes}} \nu H_m^\circ$	
Lei de Kirchhoff	$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\circ \mathrm{d}T$	
Pressão interna	$\pi_T = (\partial U/\partial V)_T$	Para um gás perfeito, $\pi_T = 0$
Coeficiente Joule-Thomson	$\mu = (\partial T/\partial p)_H$	Para um gás perfeito, $\mu = 0$

→ Para uma listagem das relações entre as equações principais, veja a Seção de Diagramas da Seção de Informações Gerais.

Informação adicional

Informação adicional 2.1 *Processos adiabáticos*

Imaginemos um estágio da expansão adiabática reversível quando a pressão interna e a pressão externa sejam p. O trabalho efetuado quando o gás se expande de dV é $dw = -pdV$; entretanto, no caso de um gás perfeito, $dU = C_V dT$ Portanto, como para uma transformação adiabática ($dq = 0$) $dU = dw + dq = dw$, podemos igualar estas duas expressões para dU e escrever

$$C_V\,dT = -p dV$$

Como o gás é perfeito, podemos substituir p por nRT/V e obter

$$\frac{C_V dT}{T} = -\frac{nR dV}{V}$$

Para integrar esta expressão, notamos que T é igual a T_i quando V é igual a V_i, e que é igual a T_f quando V é igual a V_f no final da expansão. Portanto,

$$C_V\int_{T_i}^{T_f}\frac{dT}{T} = -nR\int_{V_i}^{V_f}\frac{dV}{V}$$

(Estamos admitindo que C_V seja independente da temperatura.) Então, como $\int dx/x = \ln x +$ constante, obtemos

$$C_V \ln\frac{T_f}{T_i} = -nR\ln\frac{V_f}{V_i}$$

Como $\ln(x/y) = -\ln(y/x)$, esta expressão pode ser reescrita como

$$\frac{C_V}{nR}\ln\frac{T_f}{T_i} = \ln\frac{V_i}{V_f}$$

Com $c = C_V/nR$, obtemos finalmente (pois, $\ln x^a = a \ln x$),

$$\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)^c = \ln\left(\frac{V_i}{V_f}\right)$$

o que implica que $(T_f/T_i)^c = (V_i/V_f)$. Esta expressão pode ser reescrita como a Eq. 2.28.

Os estados inicial e final de um gás perfeito satisfazem a equação de estado dos gases perfeitos, qualquer que seja a forma como ocorre a mudança de estado; logo, podemos usar $pV = nRT$ para escrever

$$\frac{p_i V_i}{p_f V_f} = \frac{T_i}{T_f}$$

Porém, já vimos que

$$\frac{T_i}{T_f} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{1/c} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{\gamma-1}$$

em que usamos a definição da razão entre as capacidades caloríficas, $\gamma = C_{p,m}/C_{V,m}$, e o fato de que para um gás perfeito $C_{p,m} - C_{V,m} = R$ (a versão molar da Eq. 2.26). Combinando as duas expressões, chegamos a

$$\frac{p_i}{p_f} = \frac{V_f}{V_i}\times\left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{\gamma}$$

que pode ser reescrita como $p_i V_i^{\gamma} = p_f V_f^{\gamma}$, que é a Eq. 2.29.

Informação adicional 2.2 *Relação entre as capacidades caloríficas*

Uma regra conveniente para abordar os problemas da termodinâmica é retornar aos primeiros princípios. No problema que queremos resolver, vamos aplicá-la duas vezes: uma exprimindo C_p e C_V em termos das definições e outra aproveitando a definição $H = U + pV$:

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial (pV)}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

Já calculamos a diferença entre o primeiro e o terceiro termos do segundo membro, e a Eq. 2.44 nos diz que esta diferença é $\alpha\pi_T V$. O fator αV dá a variação de volume quando a temperatura se eleva e $\pi_T = (\partial U/\partial V)_T$ converte esta variação de volume numa variação de energia interna. O termo restante pode ser simplificado, pois p é constante:

$$\left(\frac{\partial (pV)}{\partial T}\right)_p = p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha p V$$

O termo intermediário desta expressão identifica-se como a contribuição do trabalho de deslocamento da atmosfera: $(\partial V/\partial T)_p$ é a variação do volume provocada pela variação de temperatura; a multiplicação por p converte esta modificação de volume num trabalho.

Entrando com as duas contribuições, temos

$$C_p - C_V = \alpha(p + \pi_T)V \tag{2.54}$$

Como já comentamos, a primeira parcela no segundo membro, αpV, é uma medida do trabalho necessário para deslocar a atmosfera; a segunda parcela, $\alpha\pi_T V$, é o trabalho necessário para separar as moléculas que constituem o sistema.

Neste momento, podemos avançar mais ainda aproveitando o resultado que demonstramos na Seção 3.8,

$$\pi_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

Quando esta expressão é inserida na última equação, obtemos

$$C_p - C_V = \alpha T V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{2.55}$$

Transformamos agora a derivada parcial restante. Como V é considerado uma função de p e T, quando essas duas grandezas variam, a variação resultante em V é

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \tag{2.56}$$

Se (como na Eq. 2.56) mantivermos a volume constante, $dV = 0$, o que leva a

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \quad \text{a volume constante} \tag{2.57}$$

A divisão por dT transforma a expressão em

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{2.58}$$

e, portanto,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{(\partial V/\partial T)_p}{(\partial V/\partial p)_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T} \tag{2.59}$$

A substituição desta relação na Eq. 2.55 permite obter a Eq. 2.48.

Questões teóricas

2.1 Dê as definições mecânica e molecular de trabalho e calor.

2.2 Considere a expansão reversível de um gás perfeito. Qual a interpretação física para o fato de que pV^{γ} = constante para uma transformação adiabática, enquanto pV = constante para uma transformação isotérmica?

2.3 Explique a diferença entre a variação da energia interna e a variação de entalpia em um processo físico ou químico.

2.4 Explique o significado de uma grandeza física observável ser uma função de estado, e faça uma lista das funções de estado que você pode identificar.

2.5 Explique o significado das experiências de Joule e de Joule-Thomson. O que Joule observaria, caso a sua aparelhagem fosse mais sensível?

2.6 Sugira (explicando) como a energia interna de um gás de van der Waals deve variar com o volume a temperatura constante.

Exercícios

Admita, a menos de menção em contrário, que todos os gases se comportem como um gás perfeito. Os dados termoquímicos valem para 298,15 K, se nada for dito sobre a temperatura.

2.1(a) Calcule o trabalho para uma pessoa de 65 kg subir a uma altura de 4 m na superfície (a) da Terra (g = 9,81 m s^{-2}) e (b) da Lua (g = 1,60 m s^{-2}).

2.1(b) Calcule o trabalho necessário para que um pássaro de 120 g faça um voo ascendente de 50 m próximo da superfície da Terra.

2.2(a) Uma reação química ocorre num vaso de seção reta uniforme, de 100 cm^2, provido de um pistão. Em virtude da reação, o pistão se desloca 10 cm contra a pressão externa de 1,0 atm. Calcule o trabalho feito pelo sistema.

2.2(b) Uma reação química ocorre num vaso de seção reta uniforme de 50,0 cm^2, provido de um pistão. Em virtude da reação, o pistão se desloca 15 cm contra a pressão externa de 121 kPa. Calcule o trabalho feito pelo sistema.

2.3(a) Uma amostra de 1,00 mol de Ar se expande isotermicamente, a 0°C, de 22,4 dm^3 até 44,8 dm^3 (a) reversivelmente, (b) contra uma pressão externa constante igual à pressão final do gás e (c) livremente (contra uma pressão externa nula). Em cada processo, calcule q, w, ΔU e ΔH.

2.3(b) Uma amostra de 2,00 mol de He se expande isotermicamente, a 22°C, de 22,8 dm^3 até 31,7 dm^3, (a) reversivelmente, (b) contra uma pressão externa constante igual à pressão final do gás e (c) livremente (contra pressão externa nula). Em cada processo, calcule q, w, ΔU e ΔH.

2.4(a) Uma amostra de 1,00 mol de um gás perfeito monoatômico, com $C_{V,\mathrm{m}} = \frac{3}{2}R$, inicialmente a p_1 = 1,00 atm e T_1 = 300 K, é aquecida reversivelmente, até 400 K, a volume constante. Calcule a pressão final, ΔU, q e w.

2.4(b) Uma amostra de 2,00 mol de um gás perfeito, com $C_{V,\mathrm{m}} = \frac{5}{2}R$, inicialmente a p_1 = 111 kPa e T_1 = 277 K, é aquecida reversivelmente, até 356 K, a volume constante. Calcule a pressão final, ΔU, q e w.

2.5(a) Uma amostra de 4,50 g de metano gasoso ocupa o volume de 12,7 dm^3 a 310 K. (a) Calcule o trabalho feito quando o gás se expande isotermicamente contra uma pressão externa constante de 200 Torr até o seu volume aumentar de 3,3 dm^3. (b) Calcule o trabalho realizado se a mesma expansão fosse reversível.

2.5(b) Uma amostra de 6,56 g de argônio gasoso ocupa o volume de 18,5 dm^3 a 305 K. (a) Calcule o trabalho feito quando o gás se expande isotermicamente contra a pressão externa constante de 7,7 kPa até o seu volume aumentar de 2,5 dm^3. (b) Calcule o trabalho realizado se a mesma expansão fosse reversível.

2.6(a) Uma amostra de 1,00 mol de H_2O(g) é condensada isotérmica e reversivelmente formando água líquida, a 100°C. A entalpia-padrão da vaporização da água, a 100°C, é 40,656 kJ mol^{-1}. Calcule w, q, ΔU e ΔH para este processo.

2.6(b) Uma amostra de 2,00 mol de CH_3OH(g) é condensada isotérmica e reversivelmente passando para o estado líquido, a 64°C. A entalpia-padrão de vaporização do metanol, a 64°C, é 35,3 kJ mol^{-1}. Calcule w, q, ΔU e ΔH para este processo.

2.7(a) Uma fita de magnésio metálico, de 15 g, é lançada num bécher com ácido clorídrico diluído. Calcule o trabalho realizado pelo sistema em consequência da reação. A pressão atmosférica é de 1,0 atm, e a temperatura, de 25°C.

2.7(b) Um pedaço de zinco, de 5,0 g, é lançado num bécher com ácido clorídrico diluído. Calcule o trabalho feito pelo sistema em consequência da reação. A pressão atmosférica é de 1,1 atm e a temperatura é de 23°C.

2.8(a) O valor de C_p para uma amostra de gás perfeito varia com a temperatura de acordo com a expressão C_p/(J K^{-1}) = 20,17 + 0,3665(T/K). Calcule q, w, ΔU e ΔH, quando a temperatura é elevada de 25°C a 200°C (a) a pressão constante e (b) a volume constante.

2.8(b) A capacidade calorífica molar, a pressão constante, de um gás perfeito varia com a temperatura de acordo com a expressão C_p/(J K^{-1}) = 20,17 + 0,4001(T/K). Calcule q, w, ΔU e ΔH, quando a temperatura é elevada de 0°C a 100°C (a) a pressão constante e (b) a volume constante.

2.9(a) Calcule a temperatura final de uma amostra de argônio, com 12,0 g, que se expande reversível e adiabaticamente de 1,0 dm^3 a 273,15 K até 3,0 dm^3.

2.9(b) Calcule a temperatura final de uma amostra de dióxido de carbono, com 16,0 g, que se expande reversível e adiabaticamente de 500 cm^3 a 298,15 K até 2,0 dm^3.

2.10(a) Uma amostra de dióxido de carbono, com 2,45 g, a 27,0°C, se expande reversível e adiabaticamente de 500 cm^3 até 3,00 dm^3. Qual o trabalho feito pelo gás?

2.10(b) Uma amostra de nitrogênio, com 3,12 g, a 23,0°C, se expande reversível e adiabaticamente de 400 cm^3 até 2,00 dm^3. Qual o trabalho feito pelo gás?

2.11(a) Calcule a pressão final de uma amostra de dióxido de carbono que se expande reversível e adiabaticamente de 57,4 kPa e 1,0 dm^3 até o volume final de 2,0 dm^3. Considere γ = 1,4.

2.11(b) Calcule a pressão final de uma amostra de vapor de água que se expande reversível e adiabaticamente de 87,3 Torr e 500 cm^3 até o volume final de 3,0 dm^3. Considere γ = 1,3.

2.12(a) Quando se fornecem 229 J de calor, a pressão constante, a 3,0 mol de Ar(g), a temperatura da amostra se eleva de 2,55 K. Calcule as capacidades caloríficas molares do gás a pressão constante e a volume constante.

2.12(b) Quando se fornecem 178 J de calor, a pressão constante, a 1,9 mol de um gás, a temperatura da amostra se eleva de 1,78 K. Calcule as capacidades caloríficas molares do gás a volume constante e a pressão constante.

2.13(a) Quando se aquecem 3,0 mol de O_2, na pressão constante de 3,25 atm, sua temperatura se eleva de 260 K para 285 K. A capacidade calorífica molar do O_2, a pressão constante, é 29,4 J K^{-1} mol^{-1}. Calcule q, ΔH e ΔU.

2.13(b) Quando se aquecem 2,0 mol de CO_2, a uma pressão constante de 1,25 atm, sua temperatura passa de 250 K para 277 K. A capacidade calorífica molar do CO_2(g), a pressão constante, é 37,11 J K^{-1} mol^{-1}. Calcule q, ΔH e ΔU.

2.14(a) Uma amostra de 4,0 mol de O_2 está inicialmente confinada num vaso de 20 dm^3, a 270 K, e sofre uma expansão adiabática contra uma pressão externa constante de 600 Torr até que o seu volume aumente por um fator de 3,0. Calcule q, w, ΔT, ΔU e ΔH. (A pressão final do gás não é necessariamente 600 Torr.)

2.14(b) Uma amostra de 5,0 mol de CO_2(g), inicialmente confinada num volume de 15 dm^3, a 280 K, sofre uma expansão adiabática contra pressão constante de 78,5 kPa, até o seu volume aumentar por um fator de 4,0. Calcule q, w, ΔT, ΔU e ΔH. (A pressão final do gás não é, necessariamente, 78,5 kPa.)

2.15(a) Uma amostra de 1,0 mol de um gás perfeito, com C_V = 20,8 J K^{-1} mol^{-1}, está inicialmente a 3,25 atm e 310 K e sofre uma expansão adiabática reversível até a sua pressão atingir 2,50 atm. Calcule o volume e a temperatura finais e também o trabalho efetuado.

2.15(b) Uma amostra de 1,5 mol de um gás perfeito, com C_V = 20,8 J K^{-1} mol^{-1}, está inicialmente a 230 kPa e 315 K e sofre uma expansão adiabática reversível até a sua pressão atingir 170 kPa. Calcule o volume e a temperatura finais e também o trabalho efetuado.

2.16(a) Um certo líquido tem $\Delta_{\mathrm{vap}}H^{\circ}$ = 26,0 kJ mol^{-1}. Calcule q, w, ΔH, e ΔU, quando se vaporiza 0,50 mol do líquido a 250 K e 750 Torr.

2.16(b) Um certo líquido tem $\Delta_{vap}H^{\circ} = 32,0$ kJ mol^{-1}. Calcule q, w, ΔH e ΔU, quando se vaporiza 0,75 mol do líquido a 260 K e 765 Torr.

2.17(a) Calcule a entalpia de rede do SrI_2 a partir dos seguintes dados:

	ΔH/(kJ mol^{-1})
Sublimação do Sr(s)	+164
Ionização do Sr(g) a Sr^{2+}(g)	+1626
Sublimação do I_2(s)	+62
Dissociação do I_2(g)	+151
Ligação do elétron ao I(g)	−304
Formação do SrI_2(s) a partir do Sr(s) e do I_2(s)	−558

2.17(b) Calcule a entalpia de rede do $MgBr_2$ a partir dos seguintes dados:

	ΔH/(kJ mol^{-1})
Sublimação do Mg(s)	+148
Ionização do Mg(g) a Mg^{2+}(g)	+2187
Vaporização do Br_2(l)	+31
Dissociação do Br_2(g)	+193
Ligação do elétron ao Br(g)	−331
Formação do $MgBr_2$(s) a partir do Mg(s) e do Br_2(l)	−524

2.18(a) A entalpia-padrão de formação do etilbenzeno é −12,5 kJ mol^{-1}. Calcule a entalpia-padrão de combustão.

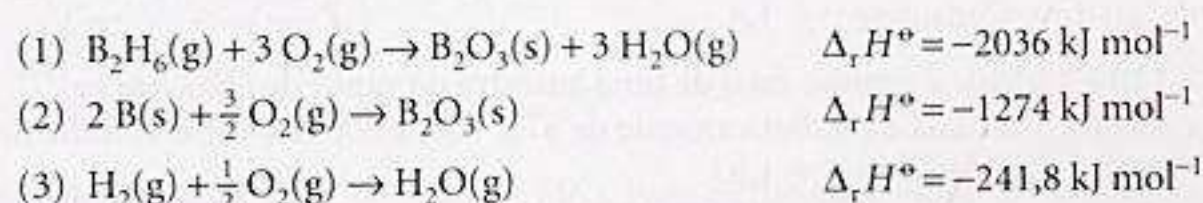
2.18(b) A entalpia-padrão de formação do fenol é −165,0 kJ mol^{-1}. Calcule a entalpia-padrão de combustão.

2.19(a) A entalpia-padrão de combustão do ciclopropano é −2091 kJ mol^{-1}, a 25°C. Com esta informação e também com os dados das entalpias de formação do CO_2(g) e da H_2O(g), calcule a entalpia de formação do ciclopropano. A entalpia de formação do propeno é +20,42 kJ mol^{-1}. Calcule a entalpia da isomerização do ciclopropano a propeno.

2.19(b) A partir dos dados que são apresentados a seguir, determine a $\Delta_f H^{\circ}$ do diborano, B_2H_6(g), a 298 K.

(1) $B_2H_6(g) + 3\,O_2(g) \rightarrow B_2O_3(s) + 3\,H_2O(g)$ $\quad \Delta_r H^{\circ} = -2036$ kJ mol^{-1}

(2) $2\,B(s) + \frac{3}{2}\,O_2(g) \rightarrow B_2O_3(s)$ $\quad \Delta_r H^{\circ} = -1274$ kJ mol^{-1}

(3) $H_2(g) + \frac{1}{2}\,O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$ $\quad \Delta_r H^{\circ} = -241,8$ kJ mol^{-1}

2.20(a) Quando se queimam 120 mg de naftaleno, $C_{10}H_8$(s), numa bomba calorimétrica, a temperatura se eleva de 3,05 K. Calcule a constante do calorímetro. De quanto a temperatura se elevará na combustão de 10 mg de fenol, C_6H_5OH(s), no mesmo calorímetro e nas mesmas condições?

2.20(b) Quando se queimam 2,25 mg de antraceno, $C_{14}H_{10}$(s), numa bomba calorimétrica, a temperatura se eleva de 1,35 K. Calcule a constante do calorímetro. De quanto a temperatura se elevará na combustão de 135 mg de fenol, C_6H_5OH(s), no mesmo calorímetro e nas mesmas condições? ($\Delta_c H^{\circ}(C_{14}H_{10}, s) = -7061$ kJ mol^{-1}.)

2.21(a) Calcule a entalpia-padrão de solução do AgCl(s) em água a partir das entalpias de formação do sólido e dos íons em solução aquosa.

2.21(b) Calcule a entalpia-padrão de solução do AgBr(s) em água a partir das entalpias de formação do sólido e dos íons em solução aquosa.

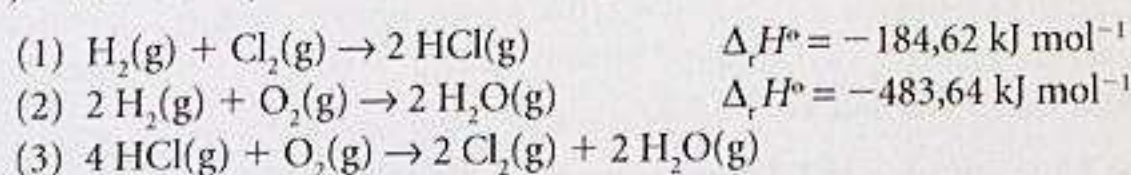
2.22(a) A entalpia-padrão da decomposição do complexo amarelo H_3NSO_2 em NH_3 e SO_2 é +40 kJ mol^{-1}. Calcule a entalpia-padrão de formação do H_3NSO_2.

2.22(b) A entalpia-padrão de combustão da grafita é −393,51 kJ mol^{-1} e a do diamante é −395,41 kJ mol^{-1}. Calcule a entalpia da transição grafita → diamante.

2.23(a) Dadas as reações (1) e (2) a seguir, determine (a) $\Delta_r H^{\circ}$ e $\Delta_r U^{\circ}$ para a reação (3), e (b) $\Delta_f H^{\circ}$ do HCl(g) e da H_2O(g), ambos a 298 K.

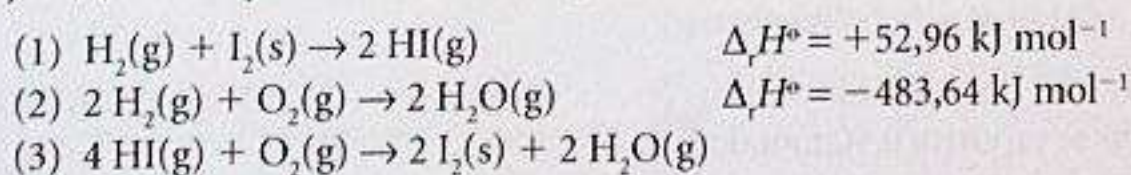
(1) $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2\,HCl(g)$ $\quad \Delta_r H^{\circ} = -184,62$ kJ mol^{-1}

(2) $2\,H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,H_2O(g)$ $\quad \Delta_r H^{\circ} = -483,64$ kJ mol^{-1}

(3) $4\,HCl(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,Cl_2(g) + 2\,H_2O(g)$

2.23(b) Dadas as reações (1) e (2) a seguir, determine (a) $\Delta_r H^{\circ}$ e $\Delta_r U^{\circ}$ para a reação (3), e (b) $\Delta_f H^{\circ}$ do HI(g) e da H_2O(g), ambos a 298 K.

(1) $H_2(g) + I_2(s) \rightarrow 2\,HI(g)$ $\quad \Delta_r H^{\circ} = +52,96$ kJ mol^{-1}

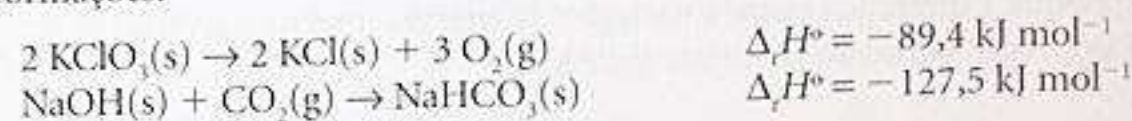
(2) $2\,H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,H_2O(g)$ $\quad \Delta_r H^{\circ} = -483,64$ kJ mol^{-1}

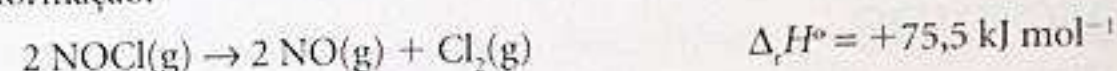
(3) $4\,HI(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,I_2(s) + 2\,H_2O(g)$

2.24(a) Para a reação $C_2H_5OH(l) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,CO_2(g) + 3\,H_2O(g)$, $\Delta_r U^{\circ} = -1373$ kJ mol^{-1}, a 298 K. Calcule $\Delta_r H^{\circ}$.

2.24(b) Para a reação $2\,C_6H_5COOH(s) + 13\,O_2(g) \rightarrow 12\,CO_2(g) + 6\,H_2O(g)$, $\Delta_r U^{\circ} = -772,7$ kJ mol^{-1}, a 298 K. Calcule $\Delta_r H^{\circ}$.

2.25(a) Calcule as entalpias-padrão de formação (a) do $KClO_3$(s), a partir da entalpia de formação do KCl, e (b) do $NaHCO_3$, a partir das entalpias de formação do CO_2 e do NaOH, aproveitando também as seguintes informações:

$2\,KClO_3(s) \rightarrow 2\,KCl(s) + 3\,O_2(g)$ $\quad \Delta_r H^{\circ} = -89,4$ kJ mol^{-1}

$NaOH(s) + CO_2(g) \rightarrow NaHCO_3(s)$ $\quad \Delta_r H^{\circ} = -127,5$ kJ mol^{-1}

2.25(b) Calcule a entalpia-padrão de formação do NOCl(g) a partir da entalpia de formação do NO dada na Tabela 2.8 e aproveitando a seguinte informação:

$2\,NOCl(g) \rightarrow 2\,NO(g) + Cl_2(g)$ $\quad \Delta_r H^{\circ} = +75,5$ kJ mol^{-1}

2.26(a) Com a informação da Tabela 2.8, estime a entalpia-padrão da reação $2\,NO_2(g) \rightarrow N_2O_4(g)$, a 100°C, a partir do seu valor a 25°C.

2.26(b) Com a informação da Tabela 2.8, estime a entalpia-padrão da reação $2\,H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,H_2O(l)$, a 100°C, a partir do seu valor a 25°C.

2.27(a) Com os dados da Tabela 2.8, calcule $\Delta_r H^{\circ}$ e $\Delta_r U^{\circ}$ (a) a 298 K, e (b) a 378 K, para a reação C(grafita) + $H_2O(g) \rightarrow CO(g) + H_2(g)$. Admita que todas as capacidades caloríficas sejam constantes no intervalo de temperatura considerado.

2.27(b) Calcule $\Delta_r H^{\circ}$ e $\Delta_r U^{\circ}$ a 298 K e $\Delta_r H^{\circ}$ a 348 K para a hidrogenação do etino (acetileno) a eteno (etileno) a partir dos dados de entalpias de combustão e das capacidades caloríficas que figuram nas Tabelas 2.6 e 2.8. Admita que todas as capacidades caloríficas sejam constantes no intervalo de temperatura considerado.

2.28(a) Calcule $\Delta_r H^{\circ}$ para a reação $Zn(s) + CuSO_4(aq) \rightarrow ZnSO_4(aq) + Cu(s)$ a partir da informação da Tabela 2.8 na *Seção de dados*.

2.28(b) Calcule $\Delta_r H^{\circ}$ para a reação $NaCl(aq) + AgNO_3(aq) \rightarrow AgCl(s) + NaNo_3(aq)$ a partir da informação da Tabela 2.8 na *Seção de dados*.

2.29(a) Construa um ciclo termodinâmico para determinar a entalpia de hidratação dos íons Mg^{2+} a partir dos seguintes dados: entalpia de sublimação do Mg(s), +167,2 kJ mol^{-1}; entalpias da primeira e da segunda ionização do Mg(g), 7,646 eV e 15,035 eV; entalpia da dissociação do Cl_2(g), +241,6 kJ mol^{-1}; entalpia correspondente ao ganho de um elétron pelo Cl(g), −3,78 eV; entalpia de solução do $MgCl_2$(s), −150,5 kJ mol^{-1}; entalpia de hidratação do íon Cl^- (g), −383,7 kJ mol^{-1}.

2.29(b) Construa um ciclo termodinâmico para determinar a entalpia de hidratação dos íons Ca^{2+} a partir dos seguintes dados: entalpia de sublimação do Ca(s), +178,2 kJ mol^{-1}; entalpias da primeira e da segunda ionização do Ca(g), 589,7 kJ mol^{-1} e 1145 kJ mol^{-1}; entalpia de vaporização do bromo, +30,91 kJ mol^{-1}; entalpia da dissociação do Br_2(g), +192,9 kJ mol^{-1}; entalpia correspondente ao ganho de um elétron pelo Br(g), −331,0 kJ mol^{-1}; entalpia de solução do $CaBr_2$(s), −103,1 kJ mol^{-1}; entalpia de hidratação do íon Br^- (g), −97,5 kJ mol^{-1}.

2.30(a) Quando um certo gás usado em refrigeração é expandido adiabaticamente de uma pressão inicial de 32 atm, a 0°C, até uma pressão final de 1,00 atm, a temperatura cai de 22 K. Calcule o coeficiente Joule-Thomson, μ, a 0°C, admitindo que ele seja constante neste intervalo de temperatura.

2.30(b) Um certo vapor, a 22 atm e 5°C, se expande adiabaticamente até a pressão final de 1,00 atm; a temperatura cai de 10 K. Calcule o coeficiente Joule-Thomson, μ, a 5°C, admitindo que ele seja constante neste intervalo de temperatura.

2.31(a) Num gás de van der Waals, $\pi_T = a/V_m^2$. Calcule ΔU_m na expansão isotérmica reversível do nitrogênio, do volume inicial de 1,00 dm^3 a 24,8 dm^3, a 298 K. Quais os valores de q e de w?

2.31(b) Repita o Exercício 2.31(a) para o argônio, do volume inicial de 1,00 dm^3 a 22,1 dm^3, a 298 K.

2.32(a) O volume de um certo líquido varia com a temperatura de acordo com

$$V = V'\{0,75 + 3,9 \times 10^{-4}(T/K) + 1,48 \times 10^{-6}(T/K)^2\}$$

em que V' é o volume a 300 K. Calcule o seu coeficiente de expansão, α, a 320 K.

2.32(b) O volume de um certo líquido varia com a temperatura de acordo com

$$V = V'\{0,77 + 3,7 \times 10^{-4}(T/K) + 1,52 \times 10^{-6}(T/K)^2\}$$

em que V' é o volume a 298 K. Calcule o seu coeficiente de expansão, α, a 310 K.

2.33(a) A compressibilidade isotérmica do cobre, a 293 K, é $7{,}35 \times 10^{-7}$ atm^{-1}. Calcule a pressão que deve ser aplicada ao cobre para que a sua massa específica aumente de 0,08%.

2.33(b) A compressibilidade isotérmica do chumbo, a 293 K, é $2{,}21 \times 10^{-6}$ atm^{-1}. Calcule a pressão que deve ser aplicada ao chumbo para que a sua massa específica aumente de 0,08%.

2.34(a) Para o nitrogênio, o coeficiente Joule-Thomson, μ, é 0,25 K atm^{-1}. Calcule o coeficiente Joule-Thomson isotérmico. Calcule a energia que deve ser fornecida, na forma de calor, para manter a temperatura constante, quando 15,0 mol de N_2 passam através de uma válvula, numa experiência de Joule-Thomson isotérmica, sendo a queda de pressão de 75 atm.

2.34(b) Para o dióxido de carbono, o coeficiente Joule-Thomson, μ, é 1,11 K atm^{-1}. Calcule o coeficiente Joule-Thomson isotérmico. Calcule a energia que deve ser fornecida, na forma de calor, para manter a temperatura constante, quando 12,0 mol de CO_2 passam através de uma válvula numa experiência de Joule-Thomson isotérmica, sendo a queda de pressão de 55 atm.

Problemas*

Considere que todos os gases mencionados são perfeitos, a menos de indicação em contrário. Nos cálculos, 1 atm = 1,013 25 bar. Os dados termoquímicos valem para 298,15 K, se nada for dito sobre a temperatura.

Problemas numéricos

2.1 Uma amostra consistindo em 1 mol de um gás perfeito monoatômico (com $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$) efetua o ciclo da Fig. 2.33. (a) Calcule as temperaturas em 1, 2 e 3. (b) Calcule q, w, ΔU e ΔH para cada etapa do ciclo e para todo o ciclo. Se a resposta numérica não for possível de ser obtida a partir da informação fornecida, escreva +, −, 0 ou ?, conforme for apropriado.

Pressão, p/atm: 1,00; 0,50 — Volume, V/dm³: 22,44; 44,88 — Isoterma — 1, 2, 3

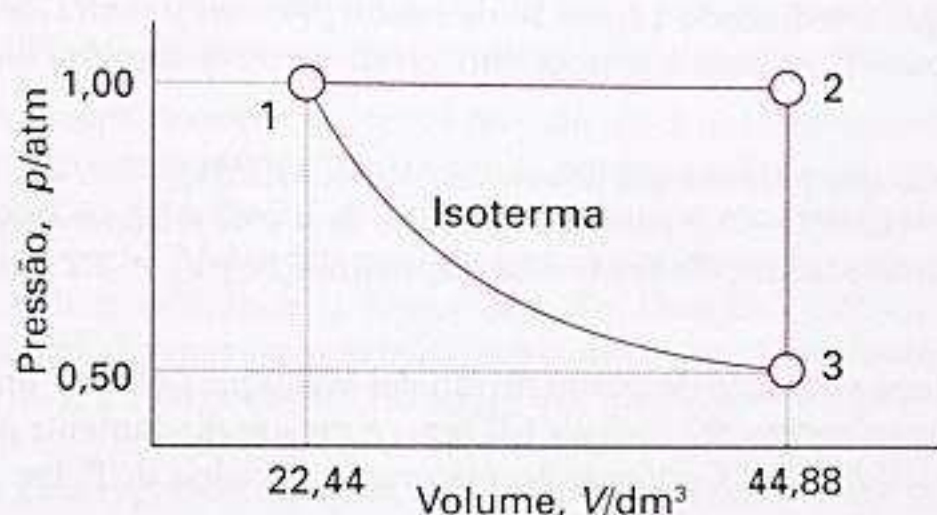



Fig. 2.23

2.2 Uma amostra de 1,0 mol de $CaCO_3$(s) é aquecida até 800°C, quando então se decompõe. O aquecimento é feito num vaso cilíndrico provido de um pistão que, inicialmente, repousa sobre o sólido. Calcule o trabalho feito durante a decomposição completa do sólido a 1,0 atm. Que trabalho seria feito se o vaso, em lugar de ter o pistão, fosse aberto para a atmosfera?

2.3 Uma amostra consistindo em 2,0 mol de CO_2 ocupa um volume fixo de 15,0 dm³, a 300 K. Quando 2,35 kJ de energia, na forma de calor, são injetados na amostra, sua temperatura aumenta até 341 K. Considere que o CO_2 é descrito pela equação de estado de van der Waals e calcule w, ΔU e ΔH.

2.4 Uma amostra de 70 mmol de Kr(g) se expande reversível e isotermicamente, a 373 K, de 5,25 cm³ até 6,29 cm³. Nesta expansão, a energia interna da amostra aumenta de 83,5 J. Use a equação do virial, com o segundo coeficiente, B, igual a −28,7 cm³ mol^{-1}, para calcular w, q e ΔH nesta expansão.

2.5 Uma amostra de 1,00 mol de um gás perfeito, com $C_{p,m} = \frac{7}{2}R$, realiza o seguinte ciclo: (a) aquecimento a volume constante até que a pressão alcança um valor que é o dobro da pressão inicial, (b) expansão adiabática e reversível, de modo que a temperatura alcança o valor inicial, (c) compressão isotérmica e reversível até que a pressão inicial de 1,00 atm é alcançada. Calcule q, w, ΔU e ΔH para cada etapa e para o ciclo completo.

2.6 Calcule o trabalho efetuado por um gás de van der Waals durante uma expansão isotérmica reversível. Explique fisicamente o modo pelo qual os coeficientes a e b aparecem na expressão final. Trace no mesmo gráfico os diagramas pV (diagrama indicador) para a expansão isotérmica reversível de (a) um gás perfeito, (b) um gás de van der Waals em que $a = 0$ e $b = 5{,}11 \times 10^{-2}$ dm³ mol^{-1} e (c) um gás de van der Waals em que $a = 4{,}2$ dm⁶ atm mol^{-2} e $b = 0$. Os valores selecionados exageram as diferenças, mas fazem com que surjam efeitos significativos nos diagramas pV. Considere $V_i = 1{,}0$ dm³, $n = 1{,}0$ mol e $T = 298$ K.

2.7 A capacidade calorífica molar do etano, no intervalo de temperatura de 298 K a 400 K, é representada pela expressão empírica $C_{p,m}/(\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}) = 14{,}73 + 0{,}1272(T/\mathrm{K})$. As expressões análogas para as capacidades caloríficas do C(s) e do H_2(g) aparecem na Tabela 2.2. Calcule a entalpia-padrão de formação do etano, a 350 K, a partir do valor a 298 K.

2.8 Uma amostra de 0,727 g de D-ribose ($C_5H_{10}O_5$) foi posta numa bomba calorimétrica e queimada na presença de oxigênio em excesso. A temperatura se elevou de 0,910 K. Numa outra experiência, no mesmo calorímetro, a combustão de 0,825 g de ácido benzoico, cuja energia interna de combustão é −3251 kJ mol^{-1}, provocou uma elevação de temperatura de 1,940 K. Calcule a energia interna de combustão da D-ribose e a respectiva entalpia de formação.

2.9 A entalpia-padrão de formação do metaloceno bis(benzeno)-cromo foi medida num calorímetro e verificou-se que na reação $Cr(C_6H_6)_2(s) \rightarrow Cr(s) + 2\,C_6H_6(g)$ se tem $\Delta_r U^\circ$ (583 K) = +8,0 kJ mol^{-1}. Determine a entalpia da reação e estime a entalpia-padrão de formação do composto a 583 K. A capacidade calorífica molar a pressão constante do benzeno líquido é 136,1 J K^{-1} mol^{-1} e a do benzeno gasoso é 81,67 J K^{-1} mol^{-1}.

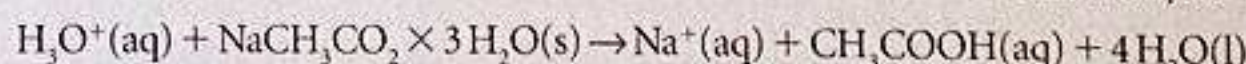
2.10‡ Com os dados da entalpia de combustão que figuram na Tabela 2.6 para os alcanos, do metano até o octano, verifique a validade da relação $\Delta_c H^\circ = k\{M/(\mathrm{g\,mol^{-1}})\}^n$ e estime os valores numéricos de k e de n. Calcule $\Delta_c H^\circ$ do decano e compare a estimativa com o valor medido.

2.11 O homem produz, em média, cerca de 10 MJ de calor por dia, devido à sua atividade metabólica. Se o corpo humano fosse um sistema isolado de massa igual a 65 kg e com a capacidade calorífica da água, qual seria a elevação de temperatura do corpo? Na realidade, os corpos humanos são sistemas abertos, e o principal mecanismo de perda de calor se dá pela evaporação da água. Que massa de água deve ser evaporada por dia para manter a temperatura do corpo constante?

2.12 Glicose e frutose são açúcares simples com a fórmula molecular $C_6H_{12}O_6$. A sacarose, ou açúcar de mesa, é um açúcar complexo que tem a fórmula molecular $C_{12}H_{22}O_{11}$. A sacarose consiste em uma unidade de glicose ligada de forma covalente a uma unidade de frutose (uma molécula de água é liberada na reação entre a glicose e a frutose para formar sacarose). (a) Calcule a energia liberada, na forma de calor, quando um tablete de açúcar de mesa, com massa igual a 1,5 g, é queimado ao ar. (b) A que altura poderíamos subir com a energia liberada pelo tablete de açúcar supondo que 25% da energia está disponível para efetuar trabalho? (c) A massa de um tablete típico de glicose é de 2,5 g. Calcule a energia desprendida, na forma de calor, quando um tablete de glicose é queimado ao ar. (d) A que altura poderíamos subir com a energia liberada pelo tablete de glicose supondo que 25% da energia está disponível para efetuar trabalho?

2.13 É possível investigar as propriedades termoquímicas dos hidrocarbonetos usando métodos de modelagem molecular. (a) Use um programa de estrutura eletrônica e estime os valores de $\Delta_c H^\circ$ para os alcanos, do metano até o pentano. Para calcular $\Delta_c H^\circ$, estime a entalpia-padrão de formação do $C_nH_{2(n+1)}$(g) fazendo cálculos semiempíricos (por exemplo, usando os métodos AM1 ou PM3) e use os valores experimentais da entalpia-padrão de formação do CO_2(g) e da H_2O(l). (b) Compare os valores estimados com os valores experimentais de $\Delta_c H^\circ$ (Tabela 2.6) e comente sobre a confiabilidade dos resultados obtidos com os métodos de modelagem molecular. (c) Teste a validade da relação $\Delta_c H^\circ = k\{M/(\mathrm{g\,mol^{-1}})\}^n$ e estime os valores numéricos de k e de n.

2.14‡ Quando 1,3584 g de acetato de sódio triidratado foi misturado com 100,0 cm³ de HCl(aq) 0,2000 M, a 25°C, em um calorímetro, observou-se uma queda na temperatura de 0,397°C. Este resfriamento ocorreu devido à reação:

$$H_3O^+(aq) + NaCH_3CO_2 \times 3\,H_2O(s) \rightarrow Na^+(aq) + CH_3COOH(aq) + 4\,H_2O(l)$$

A capacidade calorífica do calorímetro é 91,0 J K^{-1} e a densidade de capacidade calorífica da solução ácida é 4,144 J K^{-1} cm⁻³. Determine a entalpia-padrão de formação do íon sódio aquoso. A entalpia-padrão de formação do acetato de sódio triidratado é −1604 kJ mol^{-1}.

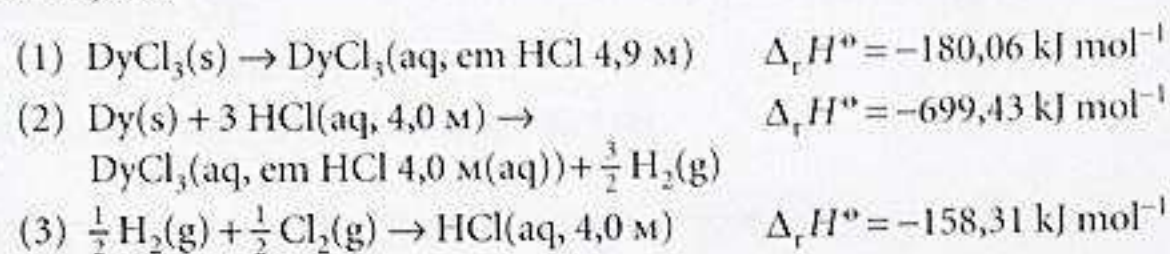
* Os problemas assinalados com o símbolo ‡ foram propostos por Charles Trapp, Carmen Giunta e Marshall Cady.

2.15‡ Desde que foram descobertos, em 1985, os fulerenos têm sido objeto de muitos trabalhos de pesquisa. Kolesov *et al.* [*J. Chem. Thermodynamics* **28**, 1121 (1996)] publicaram as entalpias-padrão de combustão e de formação do C_{60} cristalino, com base em medições calorimétricas. Numa das experiências, a energia interna específica padrão de combustão foi medida como −36,0334 kJ g^{-1}, a 298,15 K. Calcule $\Delta_c H^\circ$ e $\Delta_f H^\circ$ para o C_{60}.

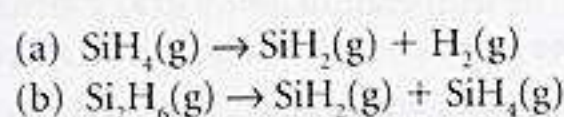
2.16‡ Uma investigação termodinâmica sobre o $DyCl_3$ por Cordfunke, *et al.* [*J. Chem. Thermodynamics* **28**,1387 (1996)] levou à determinação da respectiva entalpia-padrão de formação a partir das seguintes informações:

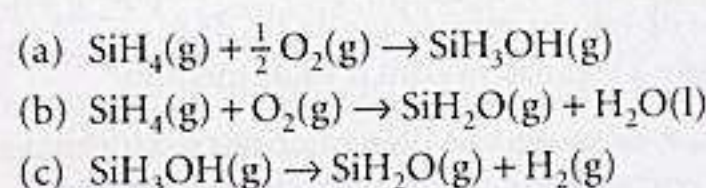
(1) $DyCl_3(s) \rightarrow DyCl_3(aq, \text{em HCl } 4{,}9\ \text{M})$ $\quad \Delta_r H^\circ = -180{,}06\ \text{kJ mol}^{-1}$

(2) $Dy(s) + 3\,HCl(aq, 4{,}0\ \text{M}) \rightarrow DyCl_3(aq, \text{em HCl } 4{,}0\ \text{M}(aq)) + \frac{3}{2}H_2(g)$ $\quad \Delta_r H^\circ = -699{,}43\ \text{kJ mol}^{-1}$

(3) $\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow HCl(aq, 4{,}0\ \text{M})$ $\quad \Delta_r H^\circ = -158{,}31\ \text{kJ mol}^{-1}$

Determine, com estes dados, $\Delta_f H^\circ(DyCl_3, s)$.

2.17‡ O sileno (SiH_2) é um intermediário-chave na decomposição térmica dos hidretos de silício como o silano (SiH_4) e o dissilano (Si_2H_6). Moffat *et al.* [*J. Phys. Chem.* **95**, 145 (1991)] publicaram que $\Delta_f H^\circ(SiH_2) = +274$ kJ mol^{-1}. Se $\Delta_f H^\circ(SiH_4) = +34{,}3$ kJ mol^{-1} e $\Delta_f H^\circ(Si_2H_6) = +80{,}3$ kJ mol^{-1} [*CRC Handbook* (2008)], calcule as entalpias-padrão das seguintes reações:

(a) $SiH_4(g) \rightarrow SiH_2(g) + H_2(g)$
(b) $Si_2H_6(g) \rightarrow SiH_2(g) + SiH_4(g)$

2.18‡ A silanona (SiH_2O) e o silanol (SiH_3OH) são compostos que acredita-se sejam importantes na oxidação do silano (SiH_4). Estes compostos são muito mais difíceis de estudar do que os compostos de carbono correspondentes. C.L. Darling e H.B. Schlegel [*J. Phys. Chem.* **97**, 8207 (1993)] publicaram os seguintes valores (convertidos de calorias a quilojoules) obtidos de uma investigação teórica: $\Delta_f H^\circ(SiH_2O) = -98{,}3$ kJ mol^{-1} e $\Delta_f H^\circ(SiH_3OH) = -282$ kJ mol^{-1}. Calcule as entalpias-padrão das seguintes reações:

(a) $SiH_4(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow SiH_3OH(g)$
(b) $SiH_4(g) + O_2(g) \rightarrow SiH_2O(g) + H_2O(l)$
(c) $SiH_3OH(g) \rightarrow SiH_2O(g) + H_2(g)$

Veja que $\Delta_f H^\circ(SiH_4, g) = +34{,}3$ kJ mol^{-1} [*CRC Handbook* (2008)].

2.19 A capacidade calorífica a volume constante de um gás pode ser medida pela determinação do abaixamento da temperatura do gás quando este se expande adiabática e reversivelmente. Se a diminuição de pressão for também medida, podemos usá-la para estimar o valor de $\gamma = C_p/C_V$ e, pela combinação dos dois valores obtidos, obter a capacidade calorífica à pressão constante. Um fluorocarbono gasoso se expande reversível e adiabaticamente duplicando seu volume. Em virtude desta expansão, a temperatura cai de 298,15 K para 248,44 K e a pressão de 202,94 kPa para 81,840 kPa. Calcule o C_p.

2.20 Uma amostra de 1,00 mol de um gás de van der Waals é comprimida de 20,0 dm³ até 10,0 dm³, a 300 K. No processo, o trabalho feito sobre o gás é de 20,2 kJ. Sendo $\mu = \{(2a/RT) - b\}/C_{p,m}$, com $C_{p,m} = 38{,}4$ J K^{-1} mol^{-1}, $a = 3{,}60$ dm^6 atm mol^{-2} e $b = 0{,}44$ dm³ mol^{-1}, calcule ΔH no processo.

2.21 Admita que o nitrogênio seja um gás de van der Waals, com $a = 1{,}352$ dm^6 atm mol^{-2} e $b = 0{,}0387$ dm³ mol^{-1}. Calcule ΔH_m quando a pressão do gás cai de 500 atm para 1,00 atm a 300 K. Para um gás de van der Waals tem-se $\mu = \{(2a/RT) - b\}/C_{p,m}$. Admita que $C_{p,m} = \frac{7}{2}R$.

Problemas teóricos

2.22 Mostre que as seguintes funções têm diferenciais exatas: (a) $x^2y + 3y^2$, (b) $x\cos xy$, (c) x^3y^2, (d) $t(t + e^s) + s$.

2.23 (a) Qual a diferencial total de $z = x^2 + 2y^2 - 2xy + 2x - 4y - 8$? (b) Mostre que $\partial^2 z/\partial y\partial x = \partial^2 z/\partial x\partial y$ para esta função. (c) Seja $z = xy - y + \ln x + 2$. Ache dz e mostre que é exata.

2.24 (a) Exprima $(\partial C_V/\partial V)_T$ como uma derivada segunda de U e ache a sua relação com $(\partial U/\partial V)_T$. Exprima $(\partial C_p/\partial p)_T$ como uma derivada segunda de H e ache a sua relação com $(\partial H/\partial p)_T$. (b) A partir dessas relações, mostre que $(\partial C_V/\partial V)_T = 0$ $(\partial C_p/\partial p)_T = 0$ para um gás perfeito.

2.25 (a) Deduza a relação $C_V = -(\partial U/\partial V)_T(\partial V/\partial T)_U$ a partir da expressão da diferencial de $U(T,V)$ e (b) a partir da expressão da diferencial total de $H(T,p)$, expresse $(\partial H/\partial p)_T$ em termos de C_p e do coeficiente Joule-Thomson, μ.

2.26 A partir da expressão $C_p - C_V = T(\partial p/\partial T)_V(\partial V/\partial T)_p$, use as relações apropriadas entre as derivadas parciais para mostrar que

$$C_p - C_V = -\frac{T(\partial V/\partial T)_p^2}{(\partial V/\partial p)_T}$$

Estime $C_p - C_V$ para um gás perfeito.

2.27 (a) Pela derivação direta de $H = U + pV$, ache uma relação entre $(\partial H/\partial U)_p$ e $(\partial U/\partial V)_p$. (b) Verifique que $(\partial H/\partial U)_p = 1 + p(\partial V/\partial U)_p$, exprimindo $(\partial H/\partial U)_p$ como a razão entre duas derivadas em relação ao volume e depois usando a definição da entalpia.

2.28 Use a regra da cadeia e a relação recíproca entre derivadas parciais (*Revisão de matemática 2*) para deduzir a relação $(\partial H/\partial p)_T = -\mu C_p$.

2.29 Use a regra da cadeia e a relação recíproca entre derivadas parciais (*Revisão de matemática 2*) para deduzir a relação $(\partial T/\partial T)_V = \alpha/\kappa_T$. Comprove esta relação calculando todos os três termos para (a) um gás perfeito, (b) um gás de van der Waals.

2.30 (a) Dê uma expressão para dV e dp considerando V uma função de p e de T, e considerando p uma função de V e de T. (b) Deduza uma expressão para $d\ln V$ e $d\ln p$ em termos do coeficiente de expansão térmica e da compressibilidade isotérmica.

2.31 Calcule o trabalho feito durante a expansão isotérmica e reversível de um gás que satisfaz a equação de estado do virial, Eq. 1.19. Calcule (a) o trabalho para 1,0 mol de Ar a 273 K (veja os dados na Tabela 1.4) e (b) o trabalho para 1,0 mol de um gás perfeito, também a 273 K. Considere, nos dois casos, que a expansão é de 500 cm³ a 1000 cm³.

2.32 Expresse o trabalho efetuado por um gás de van der Waals durante uma expansão isotérmica reversível em variáveis reduzidas e encontre uma definição de trabalho reduzido que torna a expressão global independente da natureza do gás. Calcule o trabalho para a expansão isotérmica reversível ao longo da isoterma crítica de V_c a xV_c.

2.33‡ Um gás, obedecendo à equação de estado $p(V - nb) = nRT$, sofre uma expansão Joule-Thomson. A temperatura do gás se eleva, diminui ou fica constante?

2.34 Sabendo que para um gás de van der Waals, $(\partial U/\partial V)_T = a/V_m^2$, mostre que $\mu C_{p,m} \approx (2a/RT) - b$, a partir da definição de μ e de relações apropriadas entre derivadas parciais. (*Sugestão*: Use a aproximação $pV_m \approx RT$ sempre que possível.)

2.35 Reordene a equação de estado de van der Waals para obter T em função de p e V (com n constante). Calcule $(\partial T/\partial p)_V$ e mostre diretamente que $(\partial T/\partial p)_V = 1/(\partial p/\partial T)_V$. Confirme depois a regra da cadeia de Euler.

2.36 Calcule a compressibilidade isotérmica e o coeficiente de expansão de um gás de van der Waals. Mostre, usando a regra da cadeia de Euler, que $\kappa_T R = \alpha(V_m - b)$.

2.37 Dado que $\mu C_p = T(\partial V/\partial T)_p - V$, deduza uma expressão de μ em termos dos parâmetros de van der Waals a e b e exprima o resultado em termos das variáveis reduzidas. Estime μ a 25°C e 1,0 atm quando o volume molar do gás for 24,6 dm³ mol^{-1}. Use a expressão obtida para deduzir a fórmula da temperatura de inversão de um gás de van der Waals em termos das variáveis reduzidas. Estime esta temperatura para o xenônio.

2.38 A equação termodinâmica de estado $(\partial U/\partial V)_T = T(\partial p/\partial T)_V - p$ foi mencionada neste capítulo. Deduza, a partir dela, a equação seguinte, que é semelhante à anterior:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$$

Use as relações gerais entre as derivadas parciais.

2.39 Mostre que, para um gás de van der Waals,

$$C_{p,m} - C_{V,m} = \lambda R \qquad \frac{1}{\lambda} = 1 - \frac{(3V_r - 1)^2}{4V_r^3 T_r}$$

e estime a diferença para o xenônio a 25°C e 10,0 atm.

2.40 A relação entre a velocidade do som, c_s, num gás de massa molar M e a razão entre as capacidades caloríficas γ é dada por $c_s = (\gamma RT/M)^{1/2}$. Mostre que $c_s = (\gamma p/\rho)^{1/2}$, em que ρ é a massa específica do gás. Calcule a velocidade do som no argônio, a 25°C.

2.41‡ Um gás tem a equação de estado $V_m = RT/p + aT^2$ e a sua capacidade calorífica molar a pressão constante é dada por $C_{p,m} = A + BT + Cp$, em que a, A, B e C são constantes independentes de T e de p. Obtenha as expressões (a) do coeficiente Joule-Thomson e (b) da capacidade calorífica do gás a volume constante.

Aplicações: à biologia e às ciências ambientais

2.42 Nas células biológicas que têm um fornecimento abundante de O_2, a glicose é oxidada completamente a CO_2 e H_2O através de um processo que é chamado de *oxidação aeróbica*. As células dos músculos podem ser privadas de

O_2 durante exercícios físicos vigorosos e, neste caso, uma molécula de glicose é convertida em duas moléculas de ácido lático ($CH_3CH(OH)COOH$) por um processo chamado de *glicólise anaeróbica* (veja *Impacto I6.1*). (a) Quando 0,3212 g glicose é queimado numa bomba calorimétrica, que tem uma constante do calorímetro igual a 641 J K^{-1}, a temperatura aumenta de 7,793 K. Calcule (i) a entalpia molar padrão de combustão, (ii) a energia interna padrão de combustão e (iii) a entalpia-padrão de formação da glicose. (b) Qual a vantagem biológica (em quilojoules por mol de energia desprendida como calor) da oxidação aeróbica completa comparada com a glicólise anaeróbica formando ácido lático?

2.43‡ Os radicais alquila são intermediários na combustão e na química dos hidrocarbonetos na atmosfera. Seakins *et al.* [*J. Phys. Chem.* **96**, 9847 (1992)] publicaram dados sobre $\Delta_f H^\circ$ de vários radicais alquila em fase gasosa, e esses dados são aplicáveis ao estudo da pirólise e da oxidação de hidrocarbonetos. Essas informações podem ser combinadas com os dados termodinâmicos dos alquenos para estimar a entalpia de reação da fragmentação de um radical alquila grande em outros menores e em alquenos. Com o conjunto de dados apresentado a seguir, estime as entalpias-padrão das reações de três fragmentações possíveis do radical *terc*-butila, ou seja, (a) *terc*-$C_4H_9 \rightarrow$ *sec*-C_4H_9, (b) *terc*-$C_4H_9 \rightarrow C_3H_6 + CH_3$, (c) *terc*-$C_4H_9 \rightarrow C_2H_4 + C_2H_5$.

Espécie:	C_2H_5	*sec*-C_4H_9	*terc*-C_4H_9
$\Delta_f H^\circ$/(kJ mol^{-1})	+121,0	+67.5	+51,3

2.44‡ Em 2007, o Conselho Intergovernamental sobre as Modificações Climáticas (IPPC, Estados Unidos) admitiu como provável uma elevação da temperatura média do globo entre 1,0 e 3,5°C até o ano 2100, sendo mais provável a estimativa de 2,0°C. Estime a elevação média do nível do mar provocada pela expansão térmica das águas com base nas elevações de 1,0°C, 2,0°C e 3,5°C na temperatura média. Considere o volume das águas oceânicas da Terra como igual a $1{,}37 \times 10^9$ km^3 e sua área superficial de 361×10^6 km^2. Explique as aproximações feitas nas estimativas.

2.45‡ A preocupação sobre os efeitos prejudiciais dos clorofluorcarbonos sobre o ozônio estratosférico levou a muita pesquisa sobre novos gases de refrigeração. Um deles é o 2,2-dicloro-1,1,1-trifluoretano (refrigerante 123). B.A. Younglove e M. McLinden publicaram um apanhado das propriedades termofísicas desta substância [*J. Phys. Chem. Ref. Data* **23**, 7 (1994)], de onde se podem calcular algumas propriedades, tais como o coeficiente Joule-Thomson, μ. (a) Calcule μ a 1,00 bar e 50°C sabendo que $(\partial H/\partial p)_T = -3{,}29 \times 10^3$ J MPa^{-1} mol^{-1} e que $C_{p,m} = 110{,}0$ J K^{-1} mol^{-1}. (b) Calcule a variação de temperatura provocada pela expansão adiabática de 2,0 mol deste refrigerante de 1,5 a 0,5 bar, a 50°C.

2.46‡ Outro gás refrigerante alternativo (veja o problema anterior) é o 1,1,1,2-tetrafluoretano (refrigerante HFC-134a). R. Tillner-Roth e H.D. Baehr publicaram um apanhado das propriedades termofísicas desta substância [*J. Phys. Chem. Ref. Data* **23**, 657 (1994)], de onde se podem calcular algumas propriedades, tais como o coeficiente Joule-Thomson, μ.
(a) Calcule μ a 0,100 MPa e 300 K a partir dos seguintes dados (todos referentes a 300 K):

p/MPa	0,080	0,100	0,12
Entalpia específica/(kJ kg^{-1})	426,48	426,12	425,76

(O calor específico a pressão constante é 0,7649 kJ K^{-1} kg^{-1}.)

(b) Calcule μ a 1,00 MPa e 350 K a partir dos seguintes dados (todos referentes a 350 K):

p/MPa	0,80	1,00	1,2
Entalpia específica/(kJ kg^{-1})	461,93	459,12	456,15

(O calor específico a pressão constante é 1,0392 kJ K^{-1} kg^{-1}.)

2.47 A calorimetria diferencial por varredura é usada para examinar o papel das interações solvente-proteína no processo de desnaturação. A Fig. 2.34 mostra o termograma para a ubiquitina em água, com o sinal observado para a ubiquitina em misturas de metanol/água. Sugira uma interpretação para os termogramas.

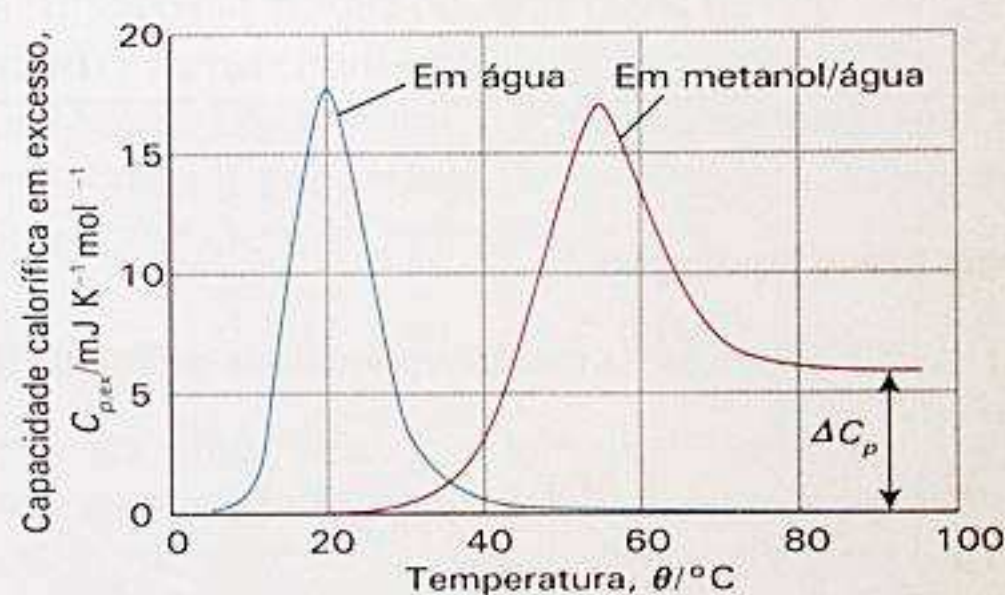



Fig. 2.34

REVISÃO DE MATEMÁTICA 2

Cálculo de mais de uma variável

Uma propriedade termodinâmica de um sistema depende geralmente de um certo número de variáveis, tal como a energia interna depende do número de mols, volume e temperatura. Para entender como essas propriedades variam com as condições do sistema, precisamos entender como manipular essas variáveis. Esse é o ramo do **cálculo multivariado**, o cálculo com diversas variáveis.

RM2.1 Derivadas parciais

Uma **derivada parcial** de uma função de mais de uma variável, como, por exemplo, $f(x,y)$, é o coeficiente angular da função em relação a uma das variáveis, sendo todas as outras variáveis mantidas constantes (veja Fig. RM2.1). Embora uma derivada parcial mostre a variação de uma função quando uma variável se altera, ela pode ser usada para determinar como a função varia quando mais de uma variável se altera de um infinitésimo. Assim, se f é uma função de x e y, então quando x e y sofrem variações de dx e dy, respectivamente, f varia de

$$\mathrm{d}f = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y \qquad \text{(RM2.1)}$$

em que o símbolo ∂ é usado (em vez de d) para representar uma derivada parcial, e o subscrito no parêntese indica que a variável está sendo mantida constante. A quantidade df também é chamada de **diferencial** de f. Derivadas parciais sucessivas podem ser tomadas em qualquer ordem:

$$\left(\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right)_x = \left(\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right)_y \qquad \text{(RM2.2)}$$

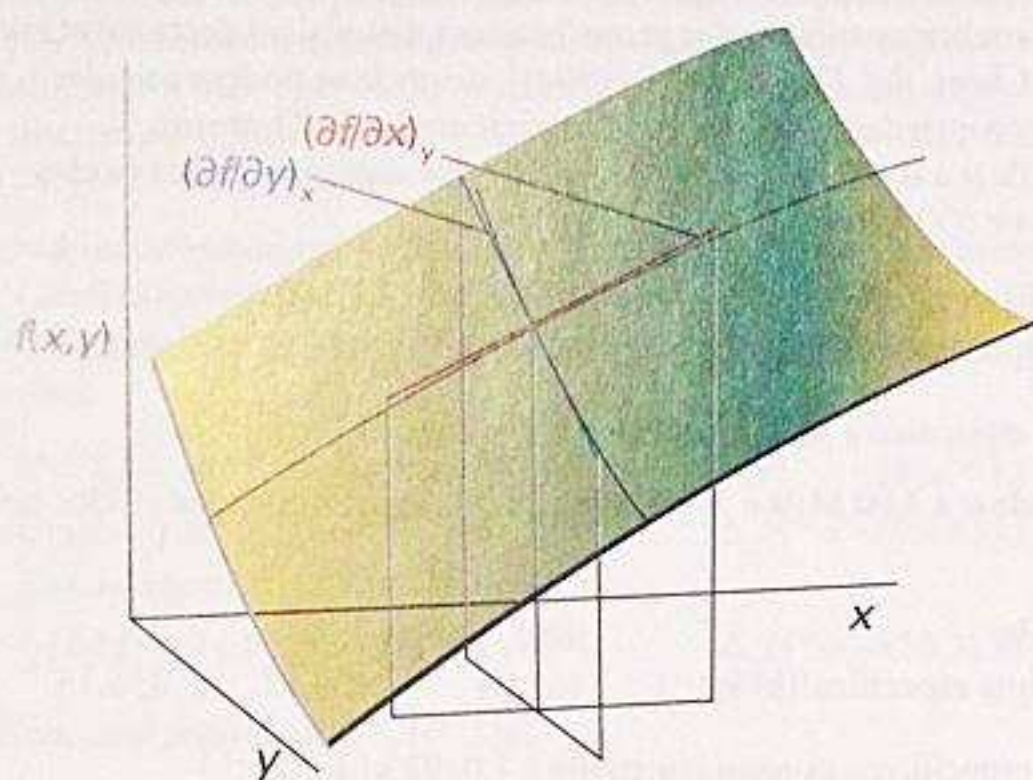



Fig. RM2.1 Uma função de duas variáveis, $f(x,y)$, representada graficamente pela superfície colorida, e as duas derivadas parciais, $(\partial f/\partial x)_y$ e $(\partial f/\partial y)_x$, os coeficientes angulares das funções em relação aos eixos x e y, respectivamente. A função representada graficamente nesta figura é a função $f(x,y) = ax^3y + by^2$ com $a = 1$ e $b = -2$.

• **Uma breve ilustração**

Seja $f(x,y) = ax^3y + by^2$ (a função representada na Fig. RM2.1); então

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = 3ax^2y \qquad \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = ax^3 + 2by$$

Logo, quando x e y sofrem variações infinitesimais, f varia de

$$df = 3ax^2y dx + (ax^3 + 2by)dy$$

Para verificar se as derivadas segundas parciais podem ser obtidas em qualquer ordem, escrevemos

$$\left(\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right)_x = \left(\frac{\partial(3ax^2y)}{\partial y}\right)_x = 3ax^2$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right)_y = \left(\frac{\partial(ax^3 + 2by)}{\partial x}\right)_y = 3ax^2 \; \bullet$$

Exercício proposto RM2.1 Calcule df para $f(x,y) = 2x^2$ sen $3y$ e verifique se a ordem de tomar as derivadas segundas é irrelevante. [$df = 4x$ sen $3y\, dx + 6x^2 \cos 3y\, dy$]

Vamos considerar agora z como uma variável da qual x e y dependem (por exemplo, x, y e z poderiam corresponder a p, V e T).

Relação 1 Quando x varia com z constante:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \qquad \text{(RM2.3a)}$$

Relação 2

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \frac{1}{(\partial x/\partial y)_z} \qquad \text{(RM2.3b)}$$

Relação 3

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \qquad \text{(RM2.3c)}$$

Combinando esta relação com a Relação 2, obtemos a **regra da cadeia de Euler:**

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = -1 \qquad \text{Regra da cadeia de Euler} \qquad \text{(RM2.4)}$$

RM2.2 Diferenciais exatas

A relação na Eq. RM2.2 é a base de um teste para uma **diferencial exata**, ou seja, o teste de se

$$df = g(x,y)dx + h(x,y)dy \qquad \text{(RM2.5)}$$

tem ou não a forma da Eq. RM2.1. Se ela tem aquela forma, então g pode ser identificado com $(\partial f/\partial x)_y$ e h com $(\partial f/\partial y)_x$. Assim, a Eq. RM2.2 se torna

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y \qquad \text{Teste para uma diferencial exata} \qquad \text{(RM2.6)}$$

• **Uma breve ilustração**

Suponha que, em vez da forma $df = 3ax^2ydx + (ax^3 + 2by)dy$ da *breve ilustração* anterior, tenhamos a expressão

$$df = \overbrace{3ax^2y}^{g(x,y)}dx + \overbrace{(ax^2 + 2by)}^{h(x,y)}dy$$

com ax^2 no lugar de ax^3 dentro dos segundos parênteses. Para testar se esta é uma diferencial exata, formamos

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial(3ax^2y)}{\partial y}\right)_x = 3ax^2$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial(ax^2 + 2by)}{\partial x}\right)_y = 2ax$$

Essas duas expressões não são iguais; logo, esta forma de df não é uma diferencial exata e não há uma função integrada correspondente na forma $f(x,y)$. •

Exercício proposto RM2.2 Determine se a expressão $df = (2y - x^3)dx - xdy$ é uma diferencial exata. [Não]

Se df é exata, podemos fazer duas coisas: (1) do conhecimento das funções g e h podemos reconstruir a função f; (2) podemos estar certos de que a integral de df entre limites especificados é independente do caminho entre esses limites. A primeira conclusão é mais bem demonstrada com um exemplo específico.

• **Uma breve ilustração**

Consideramos a diferencial $df = 3ax^2ydx + (ax^3 + 2by)dy$, que sabemos ser exata. Como $(\partial f/\partial x)_y = 3ax^2y$, podemos integrar em relação a x com y mantido constante para obter

$$f = \int df = \int 3ax^2y dx = 3ay\int x^2\, dx = ax^3y + k$$

onde a "constante" de integração k pode depender de y (que foi tratado como uma constante na integração), mas não de x. Para obter $k(y)$, observamos que $(\partial f/\partial y)_x = ax^3 + 2by$, e, portanto,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial(ax^3y+k)}{\partial y}\right)_x = ax^3 + \frac{dk}{dy} = ax^3 + 2by$$

Assim,

$$\frac{dk}{dy} = 2by$$

a partir do qual segue que $k = by^2$ + constante. Obtemos, então,

$$f(x,y) = ax^3y + by^2 + \text{constante}$$

que, fora a constante, é a função original da primeira *breve ilustração*. O valor da constante é obtido estabelecendo-se as condições de contorno; logo, se soubermos que $f(0,0) = 0$, a constante valerá zero. ●

Exercício proposto RM2.3 Confirme se $df = 3x^2 \cos y\, dx - x^3 \operatorname{sen} y\, dy$ é exata e encontre a função $f(x,y)$. $[f = x^3 \cos y]$

A demonstração de que a integral de df é independente do caminho é, agora, direta. Como df é uma diferencial, sua integral entre os limites a e b é

$$\int_a^b df = f(b) - f(a)$$

O valor da integral depende apenas dos valores dos limites e é independente do caminho entre eles. Se df não é uma diferencial exata, a função f não existe, e esse argumento não se cumpre. Nesses casos, a integral de df depende do caminho.

● Uma breve ilustração

Considere a diferencial inexata (a expressão com ax^2 no lugar de ax^3 dentro dos segundos parênteses):

$$df = 3ax^2y dx + (ax^2 + 2by)dy$$

Suponha que integramos de (0,0) a (2,2) ao longo dos caminhos indicados na Fig. RM2.2. Ao longo do Processo I,

$$\int_{\text{Processo 1}} df = \int_{0,0}^{2,0} 3ax^2y dx + \int_{2,0}^{2,2} (ax^2 + 2by)dy$$

$$= 0 + 4a\int_0^2 dy + 2b\int_0^2 y dy = 8a + 4b$$

enquanto, ao longo do Processo II,

$$\int_{\text{Processo 2}} df = \int_{0,2}^{2,2} 3ax^2y dx + \int_{0,0}^{0,2} (ax^2 + 2by)dy$$

$$= 6a\int_0^2 x^2 dx + 0 + 2b\int_0^2 y dy = 16a + 4b$$

As duas integrais não são as mesmas. ●

(0,2) $y = 2$ (2,2)
$x = 0$ $x = 2$
y
Processo 2 Processo 1
$y = 0$ (2,0)
x

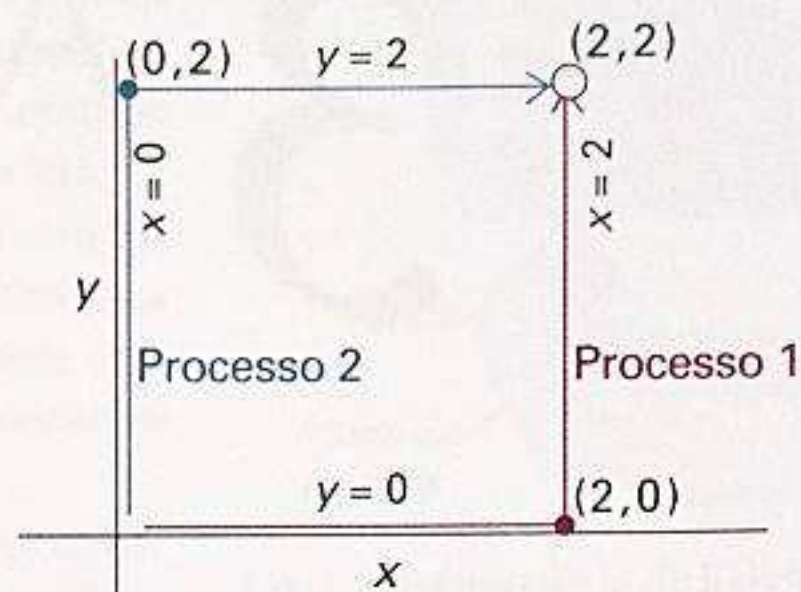



Fig. RM2.2 Os dois processos de integração citados em *Uma breve ilustração.*

Exercício proposto RM2.4 Comprove que os dois processos dão o mesmo valor para a diferencial da primeira *breve ilustração.* [Ambos os processos: $16a + 4b$]

Uma diferencial inexata pode, às vezes, ser convertida em uma diferencial exata pela multiplicação por um fator conhecido como *fator integrante*. Um exemplo físico é o fator integrante $1/T$ que converte a diferencial inexata dq_{rev} na diferencial exata dS em termodinâmica (veja o Capítulo 3).

● Uma breve ilustração

Vimos que a diferencial $df = 3ax^2ydx + (ax^2 + 2by)dy$ é inexata; o mesmo é válido quando fazemos $b = 0$ e consideramos $df = 3ax^2ydx + ax^2 dy$. Se multiplicarmos esta df por x^my^n e escrevermos $x^my^n df = df'$, obteremos então

$$df' = \overbrace{3ax^{m+2}y^{n+1}}^{g(x,y)}dx + \overbrace{ax^{m+2}y^n}^{h(x,y)}dy$$

Calculamos as duas derivadas parciais a seguir:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial(3ax^{m+2}y^{n+1})}{\partial y}\right)_x = 3a(n+1)x^{m+2}y^n$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial(ax^{m+2}y^n)}{\partial x}\right)_y = a(m+2)x^{m+1}y^n$$

Para que a nova diferencial seja exata, essas duas derivadas parciais devem ser iguais, logo, escrevemos

$$3a(n+1)x^{m+2}y^n = a(m+2)x^{m+1}y^n$$

que se simplifica para

$$3(n+1)x = m + 2$$

A única solução independente de x é $n = -1$ e $m = -2$. Segue que

$$df' = 3adx + (a/y)dy$$

é uma diferencial exata. Pelo procedimento já apresentado, sua forma integrada é $f'(x,y) = 3ax + a \ln y$ + constante. ●

Exercício proposto RM2.5 Obtenha um fator integrante da forma x^my^n para a diferencial inexata $df = (2y - x^3)dx + xdy$ e a forma integrada de f'.

$$[df' = xdf, f' = yx^2 - \tfrac{1}{5}x^5 + \text{constante}]$$

3 A Segunda Lei

O objetivo deste capítulo é explicar a origem da espontaneidade das transformações físicas e químicas. Examinaremos dois processos simples e mostraremos que é possível definir, medir e usar uma propriedade, a entropia, na discussão quantitativa das transformações espontâneas. Este capítulo também apresenta uma importante propriedade termodinâmica auxiliar, a energia de Gibbs. Com esta propriedade, é possível exprimir a espontaneidade de um processo em termos exclusivos das propriedades do sistema. A energia de Gibbs também possibilita o cálculo do trabalho máximo diferente do de expansão, que se pode ter num processo. Como começamos a ver no Capítulo 2, uma das aplicações da termodinâmica é o estabelecimento de relações entre propriedades que não se pensaria estivessem relacionadas. Muitas dessas relações são obtidas pelo fato de a energia de Gibbs ser uma função de estado. Veremos como deduzir expressões para a variação da energia de Gibbs com a temperatura e com a pressão, e também como formular expressões válidas para os gases reais. Estas expressões serão úteis mais tarde, quando discutirmos o efeito da temperatura e da pressão sobre as constantes de equilíbrio.

Algumas coisas ocorrem naturalmente; outras, não. Um gás se expande até ocupar todo o volume disponível que lhe é oferecido, um corpo quente se resfria até atingir a temperatura das suas vizinhanças, e uma reação química avança preferencialmente num sentido e não no sentido inverso. Alguma característica do mundo natural determina o sentido da transformação **espontânea**, o sentido da transformação que não exige trabalho para se realizar. É possível confinar um gás num volume menor do que aquele que ele ocupa, um corpo pode ser resfriado usando-se um refrigerador, e algumas reações podem ser conduzidas no sentido inverso do natural (por exemplo, a eletrólise da água). Entretanto, nenhum desses processos ocorre espontaneamente; cada um deles só se realiza mediante a realização de trabalho. Um ponto importante, no entanto, é o significado de "espontâneo". Neste livro, espontâneo tem que ser interpretado como uma *tendência* natural que pode ou não pode ser percebida na prática. A termodinâmica não diz nada em relação à velocidade com que uma transformação espontânea ocorre na realidade, e alguns processos espontâneos (como a conversão de diamante em grafita) podem ser tão lentos que a tendência nunca é percebida na prática, enquanto outros (como a expansão de um gás no vácuo) são quase que instantâneos.

O reconhecimento da existência de duas classes de processos, os espontâneos e os não espontâneos, é resumido pela **Segunda Lei da termodinâmica**. Esta lei pode ser expressa de várias formas equivalentes. Uma delas foi formulada por Kelvin:

> Não é possível um processo que tenha como único resultado a absorção de calor de um reservatório térmico e a sua completa conversão em trabalho.

Por exemplo, é impossível a operação da máquina ilustrada na Fig. 3.1, na qual o calor fornecido pelo reservatório quente é completamente convertido em trabalho. Todas as máquinas térmicas que existem têm uma fonte quente e um sumidouro de calor, frio, e, na operação da máquina, há sempre uma parcela de energia na forma de calor que é rejeitada para este sumidouro frio e não é convertida em trabalho. O enunciado de Kelvin é uma generalização de outra observação do dia a dia, a observação de que uma bola em repouso sobre uma mesa não salta espontaneamente para cima. Essa subida da bola seria equivalente à conversão do calor absorvido da mesa em trabalho.

O sentido da mudança espontânea

O que determina o sentido da mudança espontânea? Não é a energia total do sistema isolado. A Primeira Lei da termodinâmica afirma que a energia é conservada em

qualquer processo e não podemos esquecer desta lei e afirmar que os sistemas tendem para um estado de energia mínima: a energia total de um sistema isolado é constante.

Seria, talvez, a energia do próprio *sistema* que tende para um mínimo? Dois exemplos mostram que esta não deve ser a razão da espontaneidade. Primeiro, um gás perfeito se expande espontaneamente no vácuo e, nesta expansão, a sua energia interna se mantém constante. Segundo, se a energia de um sistema diminui, por hipótese, numa mudança espontânea, a energia das vizinhanças do sistema aumenta do mesmo valor (pela Primeira Lei da termodinâmica). O aumento da energia das vizinhanças é tão espontâneo quanto a diminuição da energia do sistema.

Quando ocorre uma mudança, a energia total de um sistema isolado permanece constante, mas ela se redistribui de diferentes maneiras. Pode ser, portanto, que o sentido da mudança esteja relacionado com a *distribuição* da energia? Veremos que esta ideia é a chave da questão e que as mudanças espontâneas são sempre acompanhadas pela dispersão de energia.

Fig. 3.1 O enunciado de Kelvin para a Segunda Lei exclui a possibilidade do processo ilustrado nesta figura, no qual o calor é transformado completamente em trabalho, não ocorrendo qualquer outra mudança além desta transformação. O processo não conflita com a Primeira Lei, pois a energia é conservada.

3.1 A dispersão de energia

Pontos fundamentais **Durante uma mudança espontânea em um sistema isolado, a energia total é dispersada no movimento térmico das partículas do sistema.**

Podemos começar a entender o papel da distribuição de energia pensando a respeito de uma bola (o sistema) que quica sobre uma superfície (as vizinhanças). Em cada pulo, a bola não sobe tão alto quanto no anterior, pois há perdas inelásticas na colisão entre a bola e a superfície. A energia cinética do movimento da bola se converte em energia de agitação térmica dos átomos da bola e da superfície. O sentido da mudança espontânea leva a bola ao estado em que ela está em repouso, com toda a sua energia cinética inicial dispersada no movimento térmico aleatório das moléculas do ar e dos átomos da superfície virtualmente infinita (Fig. 3.2).

Uma bola em repouso sobre uma superfície quente jamais principia, espontaneamente, a pular sobre ela. Para isto ocorrer, seria necessária uma sequência muito especial de fenômenos. Em primeiro lugar, parte do movimento térmico dos átomos da superfície teria que se acumular num único corpo, pequeno: a bola. Este acúmulo exigiria a localização espontânea da energia de vibração de milhares de átomos ou partículas da superfície nas vibrações dos átomos, em número muito menor, que constituem a bola (Fig. 3.3). Além disso, em contraste com o movimento térmico, que é desordenado, todos os átomos da bola teriam que se mover na mesma direção e no mesmo sentido para que a bola pudesse subir no ar. A localização de movimentos aleatórios num único movimento ordenado é tão improvável que podemos afastá-la como praticamente impossível.[1]

Fig. 3.2 O sentido da mudança espontânea para uma bola que quica sobre uma superfície. Em cada pulo da bola, parte da energia cinética do movimento é degradada em movimento térmico dos átomos da superfície, e há dispersão da energia. Em escala macroscópica, o processo inverso nunca é observado.

Aparentemente, achamos a sinalização da mudança espontânea: *procuramos pelo sentido da mudança que conduz à dispersão da energia total do sistema isolado*. É este o princípio que explica o sentido da mudança na bola que quica sobre uma superfície, pois a energia cinética se dissipa como movimento térmico dos átomos da superfície. O processo inverso não é espontâneo, pois é muito improvável que a energia se torne localizada, conduzindo ao movimento uniforme dos átomos da bola. Um gás não se contrai espontaneamente, porque o movimento aleatório das suas moléculas, que espalha a distribuição de energia cinética ao longo do recipiente, teria que levá-las todas para a mesma região do recipiente, localizando, portanto, a energia. A mudança oposta, a expansão espontânea, é uma consequência natural do aumento da dispersão da energia quando as moléculas do gás ocupam um volume maior. Um corpo não fica espontaneamente mais quente do que as suas vizinhanças, pois é muito pouco provável que a interação dos átomos que vibram nas vizinhanças do corpo leve a uma localização do movimento térmico aleatório nos átomos do corpo. A mudança oposta, a dispersão da energia do corpo nas vizinhanças como movimento térmico, é natural.

Fig. 3.3 A interpretação molecular da irreversibilidade expressa pela Segunda Lei. (a) Uma bola em repouso sobre uma superfície quente; os átomos têm movimento térmico (vibrações, neste caso) como mostram as setas. (b) Para que a bola suba no ar, parte do movimento aleatório de vibração teria que se transformar em movimento organizado, dirigido. Esta conversão é muito pouco provável.

Pode parecer estranho que o espalhamento da energia e da matéria, a passagem para a desordem, possa conduzir à formação de estruturas muito ordenadas como os cristais ou as proteínas. Veremos, porém, no tempo devido, que a dispersão da energia e da matéria explica as mudanças em todas as suas formas.

[1] Movimento concertado, mas em uma escala muito menor, é observado como *movimento browniano*, o movimento devido às flutuações da posição de pequenas partículas suspensas em um líquido ou em um gás.

3.2 Entropia

Pontos fundamentais A entropia atua como um sinalizador da mudança espontânea. (a) A variação de entropia é definida em termos das trocas de calor (a definição de Clausius). (b) As entropias absolutas são definidas em termos do número de modos de alcançar uma configuração (a fórmula de Boltzmann). (c) O ciclo de Carnot é usado para provar que a entropia é uma função de estado. (d) A eficiência de uma máquina térmica é a base da definição da escala de temperatura termodinâmica e uma concretização dela, a escala Kelvin. (e) A desigualdade de Clausius é usada para mostrar que a entropia aumenta em uma mudança espontânea e, portanto, que a definição de Clausius é consistente com a Segunda Lei.

A Primeira Lei da termodinâmica levou à introdução da energia interna, U. A energia interna é uma função de estado que nos permite afirmar se uma transformação é permitida ou não: somente são possíveis as transformações que mantêm constante a energia interna de um sistema isolado. A lei que é usada para identificar o sentido da mudança espontânea, a Segunda Lei da termodinâmica, também se exprime em termos de uma função de estado, a **entropia**, S. Veremos que a entropia (que definiremos daqui a pouco, mas que é uma medida da dispersão de energia em um processo) nos permite dizer se um estado é acessível a partir de outro por meio de uma transformação espontânea. A Primeira Lei usa a energia interna para identificar as mudanças *permitidas*; a Segunda Lei usa a entropia para identificar as *mudanças espontâneas* entre as mudanças permitidas.

A Segunda Lei da termodinâmica pode ser enunciada em termos da entropia:

A entropia de um sistema isolado aumenta em uma mudança espontânea: $\Delta S_{tot} > 0$

em que S_{tot} é a entropia total, ou seja, a entropia do sistema mais a entropia das suas vizinhanças. Os processos termodinamicamente irreversíveis (como o resfriamento de um corpo até a temperatura das vizinhanças e a expansão livre dos gases) são processos espontâneos e, portanto, são acompanhados por um aumento da entropia total.

(a) A definição termodinâmica da entropia

A definição termodinâmica da entropia centraliza-se na variação de entropia, dS, que ocorre em consequência de uma mudança física ou química (em geral, como o resultado de um "processo"). A definição é motivada pela ideia de que uma modificação da extensão com que a energia é dispersada depende da quantidade de energia que é transferida no processo na forma de calor. Como ressaltamos, o calor estimula o movimento aleatório nas vizinhanças. Por outro lado, o trabalho estimula o movimento ordenado dos átomos nas vizinhanças e não altera a sua entropia.

A definição termodinâmica da entropia está baseada na expressão

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \qquad \text{Definição de variação de entropia} \qquad [3.1]$$

em que q_{rev} é o calor trocado reversivelmente. Para uma transformação finita entre dois estados i e f, esta expressão é integrada e leva a

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T} \qquad (3.2)$$

Isto é, para calcular a diferença de entropia entre dois estados quaisquer de um sistema, procuramos um processo *reversível* que leve o sistema de um estado para o outro estado e integramos, ao longo deste processo, a quantidade de calor trocada em cada etapa infinitesimal do processo dividida pela temperatura na qual ocorre a troca térmica.

Uma nota sobre a boa prática De acordo com a Eq. 3.2, quando a energia transferida na forma de calor está em joules e a temperatura em kelvins, a entropia é expressa em joules por kelvin ($J K^{-1}$). A entropia é uma propriedade extensiva. A entropia molar, isto é, a entropia dividida pelo número de mols de substância, exprime-se em joules por kelvin por mol ($J K^{-1} mol^{-1}$). As unidades de entropia são as mesmas unidades que as da constante dos gases, R, e das capacidades caloríficas molares. A entropia molar é uma propriedade intensiva.

Exemplo 3.1 *Cálculo da variação de entropia na expansão isotérmica de um gás perfeito*

Calcule a variação de entropia de um gás perfeito quando ele se expande isotermicamente do volume V_i até o volume V_f.

Método A definição de entropia nos permite determinar o calor absorvido num processo reversível entre os estados inicial e final, independentemente da maneira pela qual o processo ocorre. Uma simplificação é que a expansão é isotérmica, de modo que a temperatura é constante e pode sair do sinal de integração da Eq. 3.2. A energia absorvida na forma de calor numa expansão isotérmica reversível de um gás perfeito pode ser calculada a partir de $\Delta U = q + w$ e $\Delta U = 0$, o que leva a $q = -w$ em geral e,

portanto, a $q_{rev} = -w_{rev}$ para uma transformação reversível. O trabalho da expansão isotérmica reversível foi calculado na Seção 2.3.

Resposta Como a temperatura é constante, a Eq. 3.2 fica

$$\Delta S = \frac{1}{T}\int_i^f dq_{rev} = \frac{q_{rev}}{T}$$

Pela Eq. 2.10 sabemos que

$$q_{rev} = -w_{rev} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Portanto, segue que

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

• Uma breve ilustração

Quando o volume de 1,00 mol de qualquer gás perfeito é duplicado, a uma temperatura constante, $V_f/V_i = 2$ e

$$\Delta S = (1{,}00 \text{ mol}) \times (8{,}3145 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}) \times \ln 2 = +5{,}76 \text{ J K}^{-1}$$ •

Exercício proposto 3.1 Calcule a variação de entropia quando a pressão de um gás perfeito varia isotermicamente de p_i até p_f. A que se deve essa variação?
[$\Delta S = nR \ln(p_i/p_f)$; a mudança de volume quando o gás é comprimido]

Podemos usar a definição na Eq. 3.1 para formular uma expressão da variação da entropia das vizinhanças, ΔS_{viz}. Imaginemos uma transferência infinitesimal de calor para as vizinhanças, dq_{viz}. As vizinhanças consistem em um reservatório de volume constante, de modo que a energia fornecida a elas pelo aquecimento pode ser igualada à variação da sua energia interna, dU_{viz}.[2] A energia interna é uma função de estado, e dU_{viz} é uma diferencial exata. Como vimos, estas propriedades implicam que dU_{viz} é independente da forma como a mudança ocorre e, em especial, é independente de o processo ser reversível ou irreversível. As mesmas observações se fazem, portanto, sobre dq_{viz}, que é igual a dU_{viz}. Assim, podemos modificar a definição da variação de entropia na Eq. 3.1, retirar a restrição "reversível" e escrever

$$dS_{viz} = \frac{dq_{viz,rev}}{T_{viz}} = \frac{dq_{viz}}{T_{viz}} \qquad (3.3a)$$

Variação de entropia das vizinhanças

Além disso, como a temperatura das vizinhanças é constante, qualquer que seja o processo, teremos para uma mudança finita:

$$\Delta S_{viz} = \frac{q_{viz}}{T_{viz}} \qquad (3.3b)$$

Isto é, independentemente da mudança provocada no sistema, reversível ou irreversível, a variação de entropia das vizinhanças pode ser calculada dividindo-se a quantidade de calor transferida pela temperatura em que se realiza esta transferência.

A Eq. 3.3 mostra que é muito simples calcular a variação de entropia das vizinhanças em qualquer processo. Por exemplo, para uma transformação adiabática qualquer, $q_{viz} = 0$, de modo que

Para uma transformação adiabática: $\Delta S_{viz} = 0$ (3.4)

Esta expressão está correta, qualquer que seja a mudança ocorrida, reversível ou irreversível, desde que não se formem pontos locais quentes nas vizinhanças. Isto é, desde que as vizinhanças permaneçam internamente em equilíbrio. Se se formarem pontos quentes, então a energia localizada pode subsequentemente se dispersar espontaneamente e gerar mais entropia.

[2] Alternativamente, podemos imaginar as vizinhanças como estando a uma pressão constante, e neste caso dq_{viz} seria igual a dH_{viz}.

• **Uma breve ilustração**

Para calcular a variação de entropia das vizinhanças quando se forma 1,00 mol de $H_2O(l)$ a partir dos seus elementos, nas condições-padrão a 298 K, usamos a informação da Tabela 2.8, $\Delta H^{\circ} = -286$ kJ. A energia liberada na forma de calor é fornecida para as vizinhanças, consideradas agora como estando a uma pressão constante; assim, $q_{viz} = +286$ kJ. Portanto,

$$\Delta S_{viz} = \frac{2{,}86 \times 10^5\ \text{J}}{298\ \text{K}} = +960\ \text{J K}^{-1}$$

Esta reação, muito exotérmica, provoca elevação da entropia das vizinhanças quando a energia é liberada na forma de calor para dentro delas. •

Exercício proposto 3.2 Calcule a variação de entropia das vizinhanças quando se forma 1,00 mol de $N_2O_4(g)$ a partir de 2,00 mol de $NO_2(g)$, nas condições-padrão, a 298 K. [-192 J K^{-1}]

(b) A interpretação estatística da entropia

O ponto inicial na interpretação molecular da Segunda Lei da termodinâmica é a consideração de Boltzmann, inicialmente explorada na Seção F.5a, de que um átomo ou uma molécula só pode possuir certos valores de energia, denominados seus "níveis de energia". A agitação térmica contínua que as moléculas sofrem em uma amostra em $T > 0$ assegura que elas estão distribuídas pelos níveis de energia disponíveis. Boltzmann também fez a ligação entre a distribuição das moléculas entre os níveis de energia e a entropia. Ele propôs que a entropia de um sistema é dada por

$$S = k \ln W \qquad \text{(3.5)}$$

Fórmula de Boltzmann para a entropia

em que $k = 1{,}381 \times 10^{-23}$ J K^{-1} e W é o número de *microestados*, as maneiras pelas quais as moléculas de um sistema podem ser distribuídas mantendo-se a energia total constante. Cada microestado só dura por um momento e tem uma distribuição de moléculas diferente pelos níveis de energia disponíveis. Quando medimos as propriedades de um sistema, nós estamos medindo uma média dos diversos microestados que o sistema pode ocupar nas condições da experiência. O conceito de número de microestados torna quantitativos os conceitos qualitativos não bem definidos de "desordem" e de "dispersão da matéria e energia", que são amplamente usados para introduzir o conceito de entropia: uma distribuição mais "desordenada" de energia e de matéria corresponde a um número maior de microestados associados com a mesma energia total.

A Eq. 3.5 é conhecida como a **fórmula de Boltzmann**, e a entropia calculada a partir dela é chamada, algumas vezes, de **entropia estatística**. Vemos que, se $W = 1$, o que corresponde a um único microestado (existe uma única maneira de alcançar uma determinada energia, que consiste em todas as moléculas ocuparem exatamente o mesmo estado), então $S = 0$ porque $\ln 1 = 0$. Entretanto, se o sistema pode existir em mais de um microestado, então $W > 1$ e $S > 0$. Mas, se o número de moléculas que podem participar na distribuição de energia aumenta, então existem mais microestados para uma determinada energia total e a entropia é maior do que quando a energia está confinada a um número menor de moléculas. Portanto, a interpretação estatística da entropia resumida pela fórmula de Boltzmann é consistente com o nosso enunciado anterior de que a entropia está relacionada com a dispersão de energia. Em particular, para um gás de partículas contidas num recipiente, os níveis de energia se tornam mais próximos à medida que o recipiente se expande (Fig. 3.4; esta é uma conclusão da teoria quântica que verificaremos no Capítulo 8). Como resultado, mais microestados se tornam possíveis, W aumenta e a entropia cresce, exatamente como inferimos da definição termodinâmica de entropia.

A interpretação molecular da entropia dada por Boltzmann também sugere a definição termodinâmica dada pela Eq. 3.1. Para investigarmos esta questão, consideramos que as moléculas em um sistema em alta temperatura podem ocupar um grande número de níveis de energia disponíveis, de modo que uma pequena transferência adicional de energia na forma de calor provocará uma mudança relativamente pequena no número de níveis de energia acessíveis. Consequentemente, nem o número de microestados nem a entropia do sistema aumentam apreciavelmente. Ao contrário, as moléculas em um sistema em baixa temperatura têm acesso a muito poucos níveis de energia (em $T = 0$,

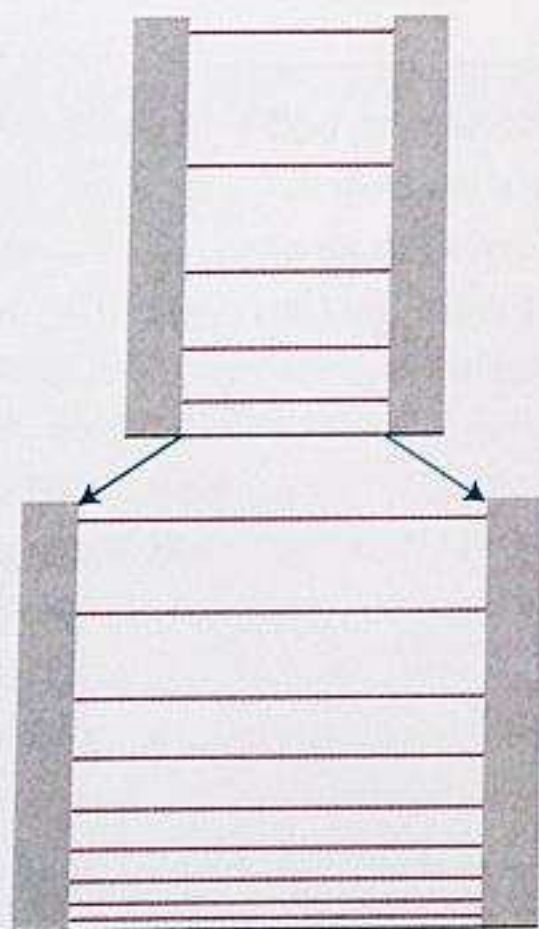



Fig. 3.4 Quando uma caixa se expande, os níveis de energia ficam mais próximos, e mais níveis se tornam acessíveis às moléculas. Como resultado, a função de partição e a entropia aumentam.

somente o nível de energia mais baixa é acessível), e a transferência da mesma quantidade de energia na forma de calor aumentará muito significativamente o número de níveis de energia disponíveis e o número de microestados. Logo, a variação de entropia devido ao aquecimento será maior quando a energia é transferida para um corpo frio do que quando é transferida para um corpo quente. Este argumento sugere que a variação de entropia deve ser inversamente proporcional à temperatura em que ocorre a transferência de calor, conforme é visto na Eq. 3.1.

(c) A entropia como uma função de estado

A entropia é uma função de estado. Para provar esta afirmação, temos que mostrar que a integral de dS não depende do processo. Para isto, basta provar que a integral da Eq. 3.1 ao longo de um ciclo arbitrário é nula, pois isto garante que a entropia é a mesma nos estados inicial e final, independentemente do processo que levou um estado ao outro (Fig. 3.5). Isto é, precisamos mostrar que

$$\oint \frac{dq_{rev}}{T_{viz}} = 0 \tag{3.6}$$

em que o símbolo $\oint$ mostra que a integração é feita sobre uma curva fechada. Há três etapas na demonstração:

1. Primeiro, mostrar que a Eq. 3.6 é verdadeira para um ciclo especial (um "ciclo de Carnot") envolvendo um gás perfeito.
2. Então mostrar que o resultado é verdadeiro independente da substância de trabalho.
3. Finalmente, mostrar que o resultado é verdadeiro para qualquer ciclo.

Fig. 3.5 Num ciclo termodinâmico, a variação global de uma função de estado (do estado inicial até o estado final e então de volta para o estado inicial) é igual a zero.

Um **ciclo de Carnot**, assim denominado em homenagem ao engenheiro francês Sadi Carnot, que o imaginou, é constituído por quatro processos reversíveis sucessivos (Fig. 3.6):

1. Expansão isotérmica reversível de A até B, a T_h; a variação de entropia é q_h/T_h, na qual q_h é a energia na forma de calor fornecida ao sistema pela fonte quente.
2. Expansão adiabática reversível de B até C. Não há troca de calor, de modo que a variação de entropia é nula. Nesta expansão, a temperatura cai de T_h até T_c, a temperatura do sumidouro frio.
3. Compressão isotérmica reversível de C até D, na temperatura T_c. A energia é liberada na forma de calor para o sumidouro frio. A variação de entropia do sistema é q_c/T_c; nesta expressão, q_c é negativo.
4. Compressão adiabática reversível de D até A. Não há troca térmica e, portanto, a variação de entropia é nula. A temperatura se eleva de T_c até T_h.

A variação total de entropia no ciclo é

$$\oint dS = \frac{q_h}{T_h} + \frac{q_c}{T_c}$$

Entretanto, mostramos, na *Justificativa 3.1*, que, para um gás perfeito,

$$\frac{q_h}{q_c} = -\frac{T_h}{T_c} \tag{3.7}$$

A substituição desta relação na equação anterior leva à anulação do segundo membro, que é o que queríamos provar.

Fig. 3.6 A estrutura básica de um ciclo de Carnot. Na Etapa 1, há uma expansão isotérmica reversível na temperatura T_h. A Etapa 2 é uma expansão adiabática reversível na qual a temperatura cai de T_h para T_c. Na Etapa 3 há uma compressão isotérmica reversível na temperatura T_c. Esta etapa isotérmica é seguida por uma compressão adiabática reversível, na qual o sistema retorna ao estado inicial.

Justificativa 3.1 *Variação de temperatura que acompanha uma expansão adiabática reversível*

Esta *Justificativa* é baseada no fato de que as duas temperaturas na Eq. 3.7 residem na mesma adiabática na Fig. 3.6. O segundo aspecto é que a energia transferida como calor durante as duas etapas isotérmicas é

$$q_h = nRT_h \ln\frac{V_B}{V_A} \qquad q_c = nRT_c \ln\frac{V_D}{V_C}$$

Mostramos agora que as razões entre os dois volumes estão relacionadas de forma simples. Da relação entre temperatura e volume para um processo adiabático reversível (VT^c = constante, Eq. 2.28):

$$V_A T_h^c = V_D T_c^c \qquad V_C T_c^c = V_B T_h^c$$

Multiplicando a primeira equação pela segunda, obtemos

$$V_A V_C T_h^c T_c^c = V_D V_B T_h^c T_c^c$$

que, após cancelamento da temperatura, simplifica-se para

$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C}$$

Com esta relação estabelecida, podemos escrever

$$q_c = nRT_c \ln\frac{V_D}{V_C} = nRT_c \ln\frac{V_A}{V_B} = -nRT_c \ln\frac{V_B}{V_A}$$

E, portanto,

$$\frac{q_h}{q_c} = \frac{nRT_h \ln(V_B/V_A)}{-nRT_c \ln(V_B/V_A)} = -\frac{T_h}{T_c}$$

como na Eq. 3.7.

Fig. 3.7 Admitamos que a máquina receba a energia q_h (por exemplo, 20 kJ) e ceda a energia q_c (por exemplo, $q_c = -15$ kJ) para o reservatório frio. O trabalho efetuado pela máquina é igual a $q_h + q_c$ (por exemplo, 20 kJ + (−15 kJ) = 5 kJ). A eficiência é o trabalho realizado dividido pelo calor recebido da fonte quente.

Na segunda etapa necessitamos mostrar que a Eq. 3.6 se aplica a qualquer substância, e não apenas para um gás perfeito (que é por que, em antecipação a essa demonstração, não simbolizamos a equação com um °). Começamos esta etapa introduzindo a **eficiência**, η (eta), de uma máquina térmica:

$$\eta = \frac{\text{trabalho efetuado}}{\text{calor absorvido da fonte quente}} = \frac{|w|}{|q_h|} \qquad \text{Definição de eficiência} \qquad [3.8]$$

Estamos usando os módulos para evitar complicações com sinais: todas as eficiências são números positivos. Esta definição mostra que a eficiência da máquina será tanto maior quanto maior for a quantidade de trabalho obtida por uma certa quantidade de calor cedida pelo reservatório quente. A eficiência pode ser definida em termos exclusivos das trocas térmicas, pois (como mostra a Fig. 3.7) o trabalho efetuado pela máquina é igual à diferença entre o calor fornecido pelo reservatório quente e o calor devolvido ao reservatório frio:

$$\eta = \frac{|q_h| - |q_c|}{|q_h|} = 1 - \frac{|q_c|}{|q_h|} \qquad (3.9)$$

Segue-se, da Eq. 3.7 (observando que o módulo elimina o sinal negativo), que

$$\eta = 1 - \frac{T_c}{T_h} \qquad \text{Eficiência de Carnot} \qquad (3.10)_{rev}$$

Agora estamos prontos para generalizar esta conclusão. A Segunda Lei da termodinâmica implica que *todas as máquinas reversíveis têm a mesma eficiência, qualquer que seja o seu modo de operar*. Para perceber a veracidade desta afirmação, imaginemos duas máquinas reversíveis, acopladas e operando entre os mesmos dois reservatórios (Fig. 3.8). As substâncias usadas na operação e os detalhes de construção das duas máquinas são absolutamente arbitrários. Inicialmente, admitimos que a máquina A é mais eficiente que a máquina B e que operamos o sistema de modo que a máquina B recebe o calor q_c do reservatório frio e libera uma certa quantidade de calor no reservatório quente. Entretanto, como a máquina A é mais eficiente que a B, nem todo o trabalho que A produz é necessário para este processo, e a diferença pode ser usada para efetuar trabalho. O resultado líquido, então, é que o reservatório frio não se altera, há produção de trabalho e o reservatório quente perdeu uma certa quantidade de energia. Este resultado contradiz o enunciado de Kelvin para a Segunda Lei da termodinâmica, pois uma certa quantidade de calor foi convertida diretamente em trabalho. Em termos moleculares, o movimento térmico desordenado do reservatório quente foi convertido em movimento ordenado característico do trabalho. Como a conclusão contraria a experiência, a hipótese inicial de que as máquinas A e B têm eficiências diferentes tem que ser falsa. Então, a relação entre os calores trocados e as temperaturas também tem que ser independente do material operante, e, assim, a Eq. 3.7 é sempre correta para qualquer substância que participe de um ciclo de Carnot.

Fig. 3.8 (a) A demonstração da equivalência das eficiências de todas as máquinas reversíveis que operam entre os mesmos reservatórios térmicos está baseada no fluxo de energia representado neste diagrama. (b) O efeito líquido dos processos é a conversão de calor em trabalho sem haver necessidade de um sumidouro frio, o que contraria o enunciado de Kelvin para a Segunda Lei da termodinâmica.

Para completar a demonstração, observamos que qualquer ciclo reversível pode ser aproximado por uma sucessão de ciclos de Carnot e a integral representativa do ciclo é obtida como a soma das integrais de cada um destes ciclos de Carnot (Fig. 3.9). Esta

aproximação é exata quando os ciclos se tornam infinitesimais. A variação de entropia sobre qualquer dos ciclos individuais é nula (como demonstramos anteriormente), de modo que a soma das variações de entropia sobre todos os ciclos também é nula. Porém, no interior do ciclo, a variação de entropia sobre qualquer processo é cancelada pela variação de entropia sobre o mesmo processo pertencente a um ciclo vizinho. Portanto, todas as variações de entropia se anulam umas às outras, exceto as que estão sobre o perímetro do ciclo inicial. Isto é,

$$\sum_{\text{ciclo}} \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \sum_{\text{perímetro}} \frac{q_{\text{rev}}}{T} = 0$$

No limite dos ciclos infinitesimais, os segmentos dos ciclos de Carnot que não se cancelam coincidem exatamente com o ciclo original, e a soma do primeiro membro da equação anterior se transforma numa integral. A Eq. 3.6 aparece, então, imediatamente. Este resultado mostra que dS é uma diferencial exata e que S, portanto, é uma função de estado.

Pressão, p

Volume, V

Fig. 3.9 Um ciclo qualquer, reversível, pode ser dividido em pequenos ciclos de Carnot. No limite, quando estes ciclos de Carnot forem infinitesimais, há concordância completa com o ciclo original. No interior do ciclo os processos se cancelam e somente a periferia dos ciclos contribui para o resultado final, uma aproximação que se torna mais exata à medida que o número de ciclos no interior aumenta. Como a variação de entropia em cada ciclo de Carnot é nula, a integral da entropia estendida a todos os ciclos também é nula e a integral da entropia sobre o perímetro do ciclo original também é nula.

(d) A temperatura termodinâmica

Imaginemos que temos uma máquina que opera reversivelmente entre uma fonte quente à temperatura T_h e um sumidouro frio à temperatura T; então sabemos, pela Eq. 3.10, que

$$T = (1 - \eta)T_h \qquad (3.11)$$

Esta expressão permitiu que Kelvin definisse uma **escala de temperatura termodinâmica** baseada na eficiência de uma máquina térmica. Construímos uma máquina na qual a fonte quente está em uma temperatura conhecida e o sumidouro frio é o objeto de interesse. A temperatura desse último pode ser inferida a partir da eficiência medida da máquina. A **escala Kelvin** (que é um caso particular da escala de temperatura termodinâmica) é definida usando-se o ponto triplo da água como fonte quente e definindo sua temperatura como exatamente 273,16 K. Por exemplo, obtém-se que a eficiência dessa máquina é 0,20; então a temperatura do sumidouro frio é 0,80 × 273,16 K = 220 K. Este resultado é independente da substância de trabalho da máquina.

(e) A desigualdade de Clausius

Agora vamos mostrar que a definição de entropia é consistente com a Segunda Lei da termodinâmica. Para iniciar lembramos que mais energia escoa na forma de trabalho sob condições reversíveis do que sob condições irreversíveis. Isto é, $|dw_{rev}| \geq |dw|$. Como dw e dw_{rev} são grandezas negativas, quando o trabalho sai do sistema essa expressão equivale a $-dw_{rev} \geq -dw$ ou $dw - dw_{rev} \geq 0$. Como a energia interna é uma função de estado, a sua variação é a mesma para processos reversíveis e irreversíveis entre os dois mesmos estados. Podemos, portanto, escrever que

$$dU = dq + dw = dq_{rev} + dw_{rev}$$

Segue-se que $dq_{rev} - dq = dw - dw_{rev} \geq 0$, ou $dq_{rev} \geq dq$ e, portanto, que $dq_{rev}/T \geq dq/T$. Nós usamos agora a definição termodinâmica da entropia (Eq. 3.1; $dS = dq_{rev}/T$) para escrever

$$dS \geq \frac{dq}{T} \qquad \text{Desigualdade de Clausius} \qquad (3.12)$$

Esta expressão é a **desigualdade de Clausius**. Ela será de grande importância para a discussão da espontaneidade das reações químicas, como veremos na Seção 3.5.

Fig. 3.10 Quando a energia sai do reservatório quente como calor, a entropia do reservatório diminui. Quando a mesma quantidade entra no reservatório frio, a entropia aumenta mais do que a diminuição que ocorreu no reservatório quente. Há então um aumento global de entropia e o processo é espontâneo. As variações relativas de entropia estão simbolizadas pelos tamanhos das setas.

• Uma breve ilustração

Imaginemos a transferência de energia na forma de calor de um sistema – a fonte quente – na temperatura T_h para outro sistema – o sumidouro frio – na temperatura T_c (Fig. 3.10). Quando a fonte quente perde $|dq|$ unidades de calor (de modo que $dq_h < 0$), a desigualdade de Clausius implica que $dS \geq dq_h/T_h$. Quando a quantidade de calor $|dq|$ entra no sumidouro frio, a desigualdade de Clausius implica que $dS \geq dq_c/T_c$ (com $dq_c > 0$). A variação global de entropia é então

$$dS \geq \frac{dq_h}{T_h} + \frac{dq_c}{T_c}$$

Entretanto, $dq_h = -dq_c$, de modo que

$$dS \geq -\frac{dq_c}{T_h} + \frac{dq_c}{T_c} = \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_h}\right)dq_c$$

que é positiva (pois, $dq_c > 0$ e $T_h > T_c$). Consequentemente, o resfriamento (a transferência de calor de um corpo quente para um corpo frio) é espontâneo, como nós sabemos do dia a dia. •

Imaginemos agora que o sistema esteja isolado termicamente das suas vizinhanças, de modo que, $dq = 0$. A desigualdade de Clausius leva a

$$dS \geq 0 \tag{3.13}$$

e nós concluímos que *em um sistema isolado a entropia do sistema não pode diminuir quando ocorrer uma transformação espontânea*. Este enunciado sintetiza o conteúdo da Segunda Lei da termodinâmica.

IMPACTO NA ENGENHARIA

I3.1 Refrigeração

O mesmo argumento usado na discussão da eficiência de uma máquina térmica pode ser usado para analisar a eficiência de um refrigerador, um dispositivo que transfere calor de um corpo frio (o conteúdo do refrigerador) para um sumidouro quente (tipicamente, o local onde se encontra o refrigerador). Quanto menos trabalho for necessário para realizar essa transferência, mais eficiente é o refrigerador.

Quando uma quantidade de calor $|q_c|$ é retirada de uma fonte fria à temperatura T_c e lançada num sumidouro mais quente à temperatura T_h, como num refrigerador típico, a variação de entropia é

$$\Delta S = -\frac{|q_c|}{T_c} + \frac{|q_c|}{T_h} < 0 \tag{3.14}$$

O processo não é espontâneo porque não é gerada entropia suficiente no sumidouro quente para superar a perda de entropia da fonte quente (Fig. 3.11). A fim de gerar mais entropia, deve-se adicionar mais energia à corrente que entra no sumidouro quente. Nossa tarefa é determinar a quantidade mínima de energia que deve ser fornecida. O resultado é expresso como o **coeficiente de desempenho**, c:

$$c = \frac{\text{energia transferida como calor}}{\text{energia transferida como trabalho}} = \frac{|q_c|}{|w|} \tag{3.15}$$

Definição de coeficiente de desempenho

Quanto menor o trabalho necessário para atingir uma dada transferência, maior o coeficiente de desempenho e mais eficiente é o refrigerador. Para algumas deduções, é mais conveniente utilizar $1/c$.

Uma vez que $|q_c|$ é retirado de uma fonte fria e o trabalho $|w|$ é fornecido à corrente de energia, o calor depositado no sumidouro quente é $|q_h| = |q_c| + |w|$. Assim,

$$\frac{1}{c} = \frac{|w|}{|q_c|} = \frac{|q_h| - |q_c|}{|q_c|} = \frac{|q_h|}{|q_c|} - 1$$

Podemos agora usar a Eq. 3.7 para exprimir este resultado somente em termos de temperaturas. Isto é possível se a transferência ocorrer reversivelmente. A substituição leva a

$$\frac{1}{c} = \frac{T_h}{T_c} - 1 = \frac{T_h - T_c}{T_c}$$

e, portanto, a

$$c = \frac{T_c}{T_h - T_c} \tag{3.16}_{rev}$$

para o coeficiente ótimo de desempenho.

Fig. 3.11 (a) O fluxo de energia, na forma de calor, da fonte quente para o sumidouro frio, não é espontâneo. Como mostrado na figura, o aumento de entropia do sumidouro quente é menor que o aumento de entropia da fonte fria, de forma que ocorre uma diminuição global de entropia. (b) O processo se torna factível se injetarmos trabalho. Então o aumento de entropia do sumidouro quente pode balancear a diminuição de entropia da fonte fria.

• Uma breve ilustração

Para um refrigerador que retira calor da água na temperatura de fusão (T_c = 273 K) num ambiente típico (T_h = 293 K), c = 14, de forma que, para serem removidos 10 kJ (energia suficiente para congelar cerca de 30 g de água), é necessário o fornecimento de no mínimo 0,71 kJ de trabalho. Os refrigeradores comercialmente disponíveis têm, claramente, um coeficiente de desempenho menor. •

3.3 Variação de entropia em alguns processos

Pontos fundamentais (a) A entropia de um gás perfeito aumenta quando o gás se expande isotermicamente. (b) A variação de entropia que acompanha uma mudança de estado de uma substância, na sua temperatura de transição, é calculada a partir de sua entalpia de transição. (c) O aumento de entropia quando uma substância é aquecida é expresso em termos de sua capacidade calorífica. (d) A entropia de uma substância a uma dada temperatura é determinada pela medida de sua capacidade calorífica de $T = 0$ até a temperatura de interesse, permitindo-se as transições de fase na faixa de temperatura considerada.

Vejamos agora como calcular a variação de entropia associada a diversos processos simples.

(a) Expansão

Vimos, no Exemplo 3.1, que a variação de entropia de um gás perfeito, que se expande isotermicamente de V_i até V_f, é

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} \qquad (3.17)°$$

Variação de entropia para uma expansão isotérmica de um gás

Como S é uma função de estado, o valor de ΔS *do sistema* é independente do processo que faz o sistema evoluir do estado inicial até o estado final. Consequentemente, esta expressão se aplica tanto para uma mudança de estado que ocorre reversivelmente como para uma mudança de estado que ocorre irreversivelmente. A dependência logarítmica da entropia em relação ao volume está ilustrada na Fig. 3.12.

A variação *total* da entropia, no entanto, depende de como ocorre a expansão. Para qualquer processo o calor perdido pelo sistema é transferido para a vizinhança; logo, $dq_{viz} = -dq$. Para um processo reversível usamos a expressão do Exemplo 3.1 [$q_{rev} = nRT\ln(V_f/V_i)$]; consequentemente, a partir da Eq. 3.3b,

$$\Delta S_{viz} = \frac{q_{viz}}{T} = -\frac{q_{rev}}{T} = -nR \ln \frac{V_f}{V_i} \qquad (3.18)°_{rev}$$

Esta variação é o negativo da variação no sistema, de modo que podemos concluir que $\Delta S_{tot} = 0$, que é o que esperaríamos para um processo reversível. Se a expansão isotérmica ocorre livremente ($w = 0$) e irreversivelmente, então $q = 0$ (pois $\Delta U = 0$). Consequentemente, $\Delta S_{viz} = 0$, e a variação total da entropia é dada pela própria Eq. 3.17:

$$\Delta S_{tot} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} \qquad (3.19)°$$

Neste caso, $\Delta S_{tot} > 0$, como nós esperaríamos para um processo irreversível.

Fig. 3.12 Aumento logarítmico da entropia para um gás perfeito que se expande isotermicamente.

InterAtividade Avalie a variação de entropia que acompanha a expansão de 1,00 mol de CO_2 (g) de 0,001 m³ até 0,010 m³, a 298 K, considerando o gás como um gás de van der Waals.

(b) Transição de fase

O grau de dispersão da matéria e da energia muda quando uma substância congela ou vaporiza como resultado de mudanças na ordem com que as moléculas se agrupam e na extensão com que a energia está localizada ou dispersa. Devemos esperar, portanto, que uma transição de fase seja acompanhada por uma variação de entropia. Por exemplo, quando uma substância vaporiza, uma fase condensada compacta se transforma num gás com moléculas muito dispersas, e, por isso, a entropia da substância deve aumentar bastante nesta transição. A entropia de um sólido também aumenta quando ele funde e passa a líquido, e também há aumento de entropia quando a fase líquida se transforma num gás.

Imaginemos um sistema e suas vizinhanças na **temperatura de transição normal**, T_{trs}, a temperatura em que as duas fases estão em equilíbrio sob pressão de 1 atm. Esta temperatura, por exemplo, é 0°C (273 K) para o gelo em equilíbrio com a água líquida a 1 atm, e 100°C (373 K) para a água em equilíbrio com o seu vapor a 1 atm. Na temperatura de transição, qualquer transferência de calor entre o sistema e suas vizinhanças é reversível, pois as duas fases do sistema estão em equilíbrio. Como a pressão é constante, $q = \Delta_{trs}H$, e a variação da entropia molar *do sistema* é[3]

$$\Delta_{trs}S = \frac{\Delta_{trs}H}{T_{trs}} \qquad (3.20)$$

Entropia de transição de fase

[3] Da Seção 2.6, lembre-se de que $\Delta_{trs}H$ simboliza a variação de entalpia por mol da substância, de modo que $\Delta_{trs}S$ também é uma grandeza molar.

Se a transição de fase for exotérmica ($\Delta_{trs}H < 0$, como no congelamento ou na condensação), então a variação de entropia é negativa. Esta diminuição de entropia é compatível com o aumento da ordem de um sólido comparado com o de um líquido e com o aumento da ordem de um líquido comparado com o de um gás. A variação de entropia das vizinhanças é, entretanto, positiva, porque a energia é nela liberada como calor. Na temperatura de transição, a variação total de entropia é nula. Se a transição for endotérmica ($\Delta_{trs}H > 0$, como na fusão e na vaporização), a variação de entropia é positiva, o que também é compatível com a dispersão da energia e da matéria no sistema. A entropia das vizinhanças diminui do mesmo valor, e, no global, a variação total de entropia é nula.

A Tabela 3.1 registra alguns valores experimentais de entropias de transição. A Tabela 3.2 registra com mais detalhes as entropias-padrão de vaporização de alguns líquidos nos seus respectivos pontos de ebulição. Um aspecto interessante dos dados é que uma ampla diversidade de líquidos tem aproximadamente a mesma entropia-padrão de vaporização (cerca de 85 J K^{-1} mol^{-1}): esta observação empírica é conhecida como a **regra de Trouton**. A explicação da regra de Trouton é que uma variação comparável em volume ocorre (com uma respectiva variação no número de microestados disponíveis) quando um líquido qualquer evapora e torna-se um gás. Por isso, espera-se que as entropias-padrão de vaporização de todos os líquidos sejam semelhantes. Os líquidos que exibem desvios significativos em relação à regra de Trouton têm interações moleculares fortes que levam a um ordenamento parcial das moléculas. Nestes casos, há uma maior variação na desordem quando o líquido se transforma em vapor do que para um líquido completamente desordenado. Um exemplo deste comportamento é a água, que tem entropia de vaporização muito grande, o que reflete a presença de uma estrutura provocada pela ligação hidrogênio em fase líquida. As ligações hidrogênio tendem a organizar as moléculas da água líquida, de modo que a organização na água líquida é menos caótica do que, por exemplo, no sulfeto de hidrogênio líquido (que não tem ligações hidrogênio). O metano tem uma entropia de vaporização excepcionalmente baixa. Uma parte deste efeito se deve à própria entropia do gás, que é ligeiramente baixa (186 J K^{-1} mol^{-1}, a 298 K). Nas mesmas condições, a entropia do N_2 é 192 J K^{-1} mol^{-1}. Como veremos no Capítulo 12, há menos estados rotacionais acessíveis à temperatura ambiente para moléculas leves do que para moléculas mais pesadas.

• Uma breve ilustração

Não há nenhuma ligação de hidrogênio no bromo líquido. A molécula de Br_2 é uma molécula pesada, e é improvável que ela exiba comportamento irregular na fase gasosa. Por isso, parece seguro usar a regra de Trouton. Para calcular a entalpia molar padrão de vaporização do bromo sabendo que o seu ponto de ebulição normal é a 59,2°C, usamos a regra na forma

$$\Delta_{vap}H^{\ominus} = T_{eb} \times (85\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}})$$

Tabela 3.1* Entropias-padrão (e temperaturas) de transições de fase, $\Delta_{trs}S^{\ominus}/(\mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}})$

	Fusão (a T_f)	Vaporização (a T_{eb})
Argônio, Ar	14,17 (a 83,8 K)	74,53 (a 87,3 K)
Benzeno, C_6H_6	38,00 (a 279 K)	87,19 (a 353 K)
Água, H_2O	22,00 (a 273,15 K)	109,0 (a 373,15 K)
Hélio, He	4,8 (a 1,8 K e 30 bar)	19,9 (a 4,22 K)

*Outros valores podem ser vistos na *Seção de dados*.

Tabela 3.2* Entropias-padrão de vaporização de líquidos

	$\Delta_{vap}H^{\ominus}/(\mathrm{kJ\ mol^{-1}})$	$\theta_{eb}/°C$	$\Delta_{vap}S^{\ominus}/(\mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}})$
Água	40,7	100,0	109,1
Benzeno	30,8	80,1	87,2
Ciclo-hexano	30,1	80,7	85,1
Metano	8,18	−161,5	73,2
Sulfeto de hidrogênio	18,7	−60,4	87,9
Tetracloreto de carbono	30	76,7	85,8

*Outros valores podem ser vistos na *Seção de dados*.

A substituição dos dados fornece

$$\Delta_{vap}H^{\ominus} = (332{,}4\text{ K}) \times (85\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}) = +2{,}8 \times 10^3\text{ J mol}^{-1} = +28\text{ kJ mol}^{-1}$$

O valor experimental é $+29{,}45$ kJ mol^{-1}. ●

Exercício proposto 3.3 Determine a entalpia de vaporização do etano a partir do seu ponto de ebulição, $-88{,}6$°C. [16 kJ mol^{-1}]

(c) Aquecimento

A Eq. 3.2 pode ser usada para calcular a entropia de um sistema na temperatura T_f a partir do conhecimento da sua entropia na temperatura T_i e do calor trocado para provocar a variação de temperatura de um para o outro valor:

$$S(T_f) = S(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \frac{dq_{rev}}{T} \quad (3.21)$$

Estamos especialmente interessados na variação de entropia quando o sistema está sujeito a uma pressão constante (como, por exemplo, a atmosfera) durante o aquecimento. Então, pela definição de capacidade calorífica a pressão constante (Eq. 2.22, escrita como $dq_{rev} = C_p dT$), temos

$$S(T_f) = S(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p dT}{T} \quad (3.22)$$

Variação de entropia em relação à temperatura

A mesma expressão se aplica a volume constante, com C_V no lugar de C_p. Quando C_p é independente da temperatura na faixa de temperatura considerada, obtemos

$$S(T_f) = S(T_i) + C_p \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = S(T_i) + C_p \ln\frac{T_f}{T_i} \quad (3.23)$$

Expressão semelhante é obtida para o aquecimento a volume constante. A dependência logarítmica da entropia em relação à temperatura está ilustrada na Fig. 3.13.

Fig. 3.13 Aumento logarítmico da entropia de uma substância que é aquecida a volume constante. As diferentes curvas correspondem a diferentes valores da capacidade calorífica a volume constante (admite-se que as capacidades caloríficas são constantes no intervalo de temperatura considerado), que é expressa por $C_{V,m}/R$.

InterAtividade Faça o gráfico da variação de entropia de um gás perfeito de (a) átomos, (b) rotores lineares, (c) rotores não lineares, quando a amostra é aquecida no mesmo intervalo sob condições de (i) volume constante, (ii) pressão constante.

Exemplo 3.2 *Cálculo da variação de entropia*

Calcule a variação de entropia do argônio, que está inicialmente a 25°C e 1,00 bar, num recipiente de 0,500 dm^3 de volume e que se expande até o volume de 1,000 dm^3, sendo simultaneamente aquecido até 100°C.

Método Como S é uma função de estado, podemos escolher livremente o processo mais conveniente a partir do estado inicial. Um deles é a expansão isotérmica reversível até o volume final seguida pelo aquecimento reversível, a volume constante, até a temperatura final. A variação de entropia na primeira etapa do processo é dada pela Eq. 3.17, e na segunda etapa pela Eq. 3.23 (com C_V em lugar de C_p). Em cada caso é preciso conhecer o valor de n, o número de mols do gás, e este número pode ser calculado pela equação do gás perfeito e pelos valores dados para o estado inicial a partir de $n = p_iV_i/RT_i$. A capacidade calorífica a volume constante é dada pelo teorema da equipartição como $\frac{3}{2}R$. (O teorema da equipartição é válido para gases monoatômicos: para outros gases, em geral, usam-se dados experimentais semelhantes àqueles na Tabela 2.8, convertendo para volume constante usando a relação $C_{p,m} - C_{V,m} = R$.)

Resposta Da Eq. 3.17, a variação de entropia de uma expansão isotérmica de V_i a V_f é

$$\Delta S(\text{Etapa 1}) = nR\ln\frac{V_f}{V_i}$$

A partir da Eq. 3.23, a variação de entropia na segunda etapa, de T_i a T_f a volume constante, é

$$\Delta S(\text{Etapa 2}) = nC_{V,m}\ln\frac{T_f}{T_i} = \frac{3}{2}nR\ln\frac{T_f}{T_i} = nR\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)^{3/2}$$

A variação global de entropia, que é a soma das duas variações, é

$$\Delta S = nR\ln\frac{V_f}{V_i} + nR\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)^{3/2} = nR\ln\left\{\frac{V_f}{V_i}\left(\frac{T_f}{T_i}\right)^{3/2}\right\}$$

(Usamos $\ln x + \ln y = \ln xy$.) Agora substituímos $n = p_iV_i/RT_i$ e obtemos

$$\Delta S = \frac{p_iV_i}{T_i}\ln\left\{\frac{V_f}{V_i}\left(\frac{T_f}{T_i}\right)^{3/2}\right\}$$

Neste momento, substituímos os dados:

$$\Delta S = \frac{(1{,}00\times 10^5\ \text{Pa})\times(0{,}500\times 10^{-3}\ \text{m}^3)}{298\ \text{K}}\times\ln\left\{\frac{1{,}000}{0{,}500}\left(\frac{373}{298}\right)^{3/2}\right\}$$

$$= +0{,}173\ \text{J K}^{-1}$$

Uma nota sobre a boa prática É sensato avançar de forma tão geral quanto é possível antes de inserir dados numéricos, de forma que, se for preciso, a fórmula pode ser usada para outros dados e para evitar erros de arredondamento.

Exercício proposto 3.4 Calcule a variação de entropia quando a mesma amostra de gás mencionada no exemplo anterior, a partir do mesmo estado inicial, é comprimida a 0,0500 dm³ e resfriada a −25°C. [$-0{,}43\ \text{J K}^{-1}$]

(d) A medida da entropia

A entropia de um sistema na temperatura T relaciona-se com a entropia do sistema a $T = 0$ pela medida da capacidade calorífica C_p em diversas temperaturas e pelo cálculo da integral da Eq. 3.22, tomando-se o cuidado de adicionar a este cálculo a entropia de transição ($\Delta_{trs}H/T_{trs}$) de cada transição de fase que ocorra entre $T = 0$ e a temperatura considerada. Por exemplo, se a temperatura de fusão de uma substância for T_f e a temperatura de ebulição for T_{eb}, então a entropia da substância numa temperatura mais elevada do que a de ebulição é dada por

$$S_m(T) = S_m(0) + \int_0^{T_f}\frac{C_{p,m}(s,T)}{T}dT + \frac{\Delta_{fus}H}{T_f} + \int_{T_f}^{T_{eb}}\frac{C_{p,m}(l,T)}{T}dT + \frac{\Delta_{vap}H}{T_{eb}} + \int_{T_{eb}}^{T}\frac{C_{p,m}(g,T)}{T}dT \qquad (3.24)$$

Todas as propriedades que figuram nesta expressão, exceto $S_m(0)$, podem ser medidas calorimetricamente, e as integrais podem ser estimadas graficamente ou, como se faz mais comumente, pelo ajuste de um polinômio aos dados e pela integração analítica do polinômio. O procedimento está ilustrado na Fig. 3.14: a área sob a curva de $C_{p,m}/T$ contra T é a integral que se quer. Como $dT/T = d\ln T$, outro procedimento é estimar a área sob a curva de $C_{p,m}$ contra $\ln T$.

Um problema para a medida da entropia é a dificuldade da medição das capacidades caloríficas nas vizinhanças de $T = 0$. Há boas razões teóricas para admitir que, em temperaturas muito baixas, a capacidade calorífica seja proporcional a T^3 (veja Seção 7.1) e esta dependência é a base da **extrapolação de Debye**. Neste método, mede-se C_p em temperatura tão baixa quanto possível e ajusta-se uma curva da forma aT^3 aos dados experimentais. A partir do ajuste, obtém-se o valor de a e admite-se que a expressão $C_{p,m} = aT^3$ seja válida até $T = 0$.

Fig. 3.14 A variação de C_p/T com a temperatura para uma amostra é usada para determinar a entropia, que é medida pela área subtendida pela do gráfico de C_p/T mais a entropia de cada transição de fase.

InterAtividade Admita a dependência entre a capacidade calorífica e a temperatura como dada por $C = a + bT + c/T^2$, e faça o gráfico da variação da entropia para valores diferentes dos três coeficientes (incluindo valores negativos de c).

• Uma breve ilustração

A entropia molar padrão do nitrogênio gasoso, a 25°C, foi calculada a partir dos seguintes dados:

	$S^{\circ}_m/(\text{J K}^{-1}\text{ mol}^{-1})$
Extrapolação de Debye	1,92
Integração, de 10 K a 35,61 K	25,25
Transição de fase a 35,61 K	6,43
Integração de 35,61 K a 63,14 K	23,38
Fusão a 63,14 K	11,42
Integração, de 63,14 K a 77,32 K	11,41
Vaporização a 77,32 K	72,13
Integração, de 77,32 K a 298,15 K	39,20
Correção para o comportamento real do gás	0,92
Total	192,06

Portanto,

$$S^{\circ}_m(298{,}15\ \text{K}) = S_m(0) + 192{,}1\ \text{J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}\ \bullet$$

Exemplo 3.3 *Cálculo da entropia a baixas temperaturas*

A capacidade calorífica molar de um certo sólido, a pressão constante, a 4,2 K, é 0,43 J K^{-1} mol^{-1}. Qual é a sua entropia molar nesta temperatura?

Método Como a temperatura é muito baixa, podemos admitir que a capacidade calorífica varie com a temperatura como aT^3, e neste caso se pode utilizar a Eq. 3.22 para estimar a entropia na temperatura T em termos da entropia em $T = 0$ e da constante a. Ao se efetuar a integração, vem que o resultado pode ser expresso em termos da capacidade calorífica na temperatura T, de modo que se pode usar diretamente o dado inicial para calcular a entropia.

Resposta A integração que se quer é

$$S_m(T) = S_m(0) + \int_0^T \frac{aT^3}{T}\,dT = S_m(0) + a\int_0^T T^2 dT$$

$$= S_m(0) + \tfrac{1}{3}aT^3 = S_m(0) + \tfrac{1}{3}C_{p,m}(T)$$

e daí segue que

$$S_m(4{,}2\ \mathrm{K}) = S_m(0) + 0{,}14\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$$

Exercício proposto 3.5 No caso de metais, há uma contribuição à capacidade calorífica que provém dos elétrons e é linearmente proporcional a T quando a temperatura é baixa. Encontre sua contribuição à entropia em temperaturas baixas.

[$S(T) = S(0) + C_p(T)$]

3.4 A Terceira Lei da termodinâmica

Pontos fundamentais (a) O teorema do calor de Nernst implica a Terceira Lei da termodinâmica. (b) A Terceira Lei permite definir as entropias absolutas das substâncias e a entropia-padrão de uma reação.

Em $T = 0$, toda a energia do movimento térmico foi extinta e, num cristal perfeito, todos os átomos ou íons estão uniforme e regularmente distribuídos. A localização da matéria e a ausência de movimento térmico sugerem que, naquela temperatura, a entropia das substâncias seja nula. Esta conclusão é consistente com a interpretação molecular da entropia, pois $S = 0$ significa que só há uma forma de distribuir as moléculas e somente um microestado é acessível (o estado fundamental).

(a) O teorema do calor de Nernst

A observação experimental que mostra ser compatível com a ideia de a entropia de uma estrutura regular de moléculas ser zero em $T = 0$ é resumida pelo **teorema do calor de Nernst:**

> A variação de entropia de qualquer transformação física ou química tende a zero quando a temperatura tende a zero: $\Delta S \to 0$ quando $T \to 0$, admitindo-se que todas as substâncias envolvidas estão ordenadas perfeitamente (são perfeitamente cristalinas).

Teorema do calor de Nernst

• Uma breve ilustração

Imaginemos a entropia da transição do enxofre ortorrômbico, S(α), a enxofre monoclínico, S(β), que pode ser calculada pela entalpia da transição (−402 J mol^{-1}) na temperatura de transição (369 K):

$$\Delta_{trs}S = S_m(\beta) - S_m(\alpha) = \frac{(-402\ \mathrm{J\ mol^{-1}})}{369\ \mathrm{K}} = -1{,}09\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$$

Também se podem estimar as entropias das duas formas do enxofre pelas capacidades caloríficas de $T = 0$ até $T = 369$ K. Encontra-se que $S_m(\alpha) = S_m(\alpha, 0) + 37$ J K^{-1} mol^{-1} e $S_m(\beta) = S_m(\beta, 0) + 38$ J K^{-1} mol^{-1}. Estes dois valores implicam que na temperatura de transição

$$\Delta_{trs}S = S_m(\alpha, 0) - S_m(\beta, 0) = -1\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$$

A comparação deste com o resultado anterior leva à conclusão de que $S_m(\alpha, 0) - S_m(\beta, 0) \approx 0$, de acordo com o teorema. •

Conclui-se, do teorema de Nernst, que, se a entropia dos elementos na sua forma cristalina perfeita, em $T = 0$, for arbitrariamente fixada em zero, então todos os compostos cristalinos perfeitos também terão entropia nula em $T = 0$ (pois a variação de entropia que acompanha a formação dos compostos é nula em $T = 0$, assim como a variação de entropia em todas as transformações nesta temperatura é nula). Este resultado é expresso na **Terceira Lei da termodinâmica:**

A entropia de todos os cristais perfeitos é zero em $T = 0$.

Terceira Lei da termodinâmica

Vale a pena acentuar que no âmbito da termodinâmica a escolha deste valor comum como zero é uma mera questão de conveniência. Entretanto, a interpretação molecular da entropia justifica o valor de $S = 0$ em $T = 0$. Vimos na Seção 3.2b que, de acordo com a fórmula de Boltzmann, a entropia é zero apenas quando existe um único microestado acessível ($W = 1$). Na maioria dos casos, $W = 1$ em $T = 0$ porque existe apenas uma única maneira de se atingir o estado de mais baixa energia total: colocar todas as moléculas no mesmo estado, o de mais baixa energia. Desta forma, $S = 0$ em $T = 0$, de acordo com a Terceira Lei da termodinâmica. Em alguns casos, porém, W pode ser diferente de 1 em $T = 0$. Esta é a situação quando não há nenhuma vantagem, sob o ponto de vista energético, em se adotar uma orientação particular, mesmo no zero absoluto. Por exemplo, para uma molécula diatômica AB pode não existir quase nenhuma diferença de energia entre os arranjos ... AB AB AB ... e ... BA AB BA ..., de forma que $W > 1$, mesmo em $T = 0$. Se $S > 0$ em $T = 0$, dizemos que a substância tem **entropia residual**. O gelo tem uma entropia residual de 3,4 J K^{-1} mol^{-1}. Ela surge devido ao arranjo das ligações de hidrogênio entre as moléculas de água vizinhas: um certo átomo de O tem duas ligações O—H curtas e duas ligações O···H longas com os seus vizinhos, embora haja uma certa aleatoriedade na definição de quais ligações são curtas e quais são longas.

Tabela 3.3* Entropias-padrão da Terceira Lei a 298 K

	$S_m^\ominus$/(J K^{-1} mol^{-1})
Sólidos	
Grafita, C(s)	5,7
Diamante, C(s)	2,4
Sacarose, $C_{12}H_{22}O_{11}$(s)	360,2
Iodo, I_2(s)	116,1
Líquidos	
Benzeno, C_6H_6(l)	173,3
Água, H_2O(l)	69,9
Mercúrio, Hg(l)	76,0
Gases	
Metano, CH_4(g)	186,3
Dióxido de carbono, CO_2(g)	213,7
Hidrogênio, H_2(g)	130,7
Hélio, He	126,2
Amônia, NH_3(g)	192,4

*Outros valores podem ser vistos na *Seção de dados*.

(b) Entropias da Terceira Lei

As entropias calculadas com base em que $S(0) = 0$ são chamadas **entropias da Terceira Lei** (frequentemente chamadas apenas de "entropias"). Quando a substância está no seu estado-padrão na temperatura T, a **entropia-padrão (da Terceira Lei)** é simbolizada por $S^\ominus(T)$. Na Tabela 3.3 Figuram alguns valores correspondentes a 298 K.

A **entropia-padrão de reação**, $\Delta_r S^\ominus(T)$, se define, da mesma forma que a entalpia-padrão de reação, como a diferença entre as entropias molares dos produtos puros, separados, e as entropias molares dos reagentes puros, separados, com todas as substâncias nos respectivos estados-padrão, numa certa temperatura:

$$\Delta_r S^\ominus = \sum_{\text{Produtos}} \nu S_m^\ominus - \sum_{\text{Reagentes}} \nu S_m^\ominus \qquad (3.25a)$$

Definição de entropia-padrão de reação

Nesta expressão, cada termo é ponderado pelo coeficiente estequiométrico apropriado. Uma abordagem mais sofisticada é adotar a notação usada na Seção 2.8 e escrever

$$\Delta_r S^\ominus = \sum_J \nu_J S_m^\ominus(J) \qquad (3.25b)$$

É provável que as entropias-padrão de reação sejam positivas quando existe formação de gás na reação, e é provável que elas sejam negativas quando existe consumo de gás na reação.

- **Uma breve ilustração**

Para calcular a entropia-padrão de reação $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$ a 25°C, usamos os dados da Tabela 2.8 da *Seção de dados* para escrever

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\ominus &= S_m^\ominus(H_2O,l) - \{S_m^\ominus(H_2,g) + \tfrac{1}{2}S_m^\ominus(O_2,g)\}\\ &= 69{,}9 \text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1} - \{130{,}7 + \tfrac{1}{2}(205{,}0)\}\text{J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}\\ &= -163{,}4 \text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

O valor negativo é compatível com a conversão de dois gases em um líquido compacto. •

Uma nota sobre a boa prática Não cometa o erro de fixar as entropias-padrão molares dos elementos como iguais a zero: elas têm valores diferentes de zero (desde que $T > 0$), conforme já foi discutido.

Exercício proposto 3.6 Calcule a entropia-padrão da reação de combustão do metano a dióxido de carbono e água líquida, a 25°C. [−243 J K^{-1} mol^{-1}]

Assim como na discussão das entalpias na Seção 2.8, onde reconhecemos que não se podem preparar soluções de cátions sem ânions, as entropias-padrão molares dos íons em solução são dadas numa escala em que a entropia-padrão dos íons H^+ em água é tomada como zero em todas as temperaturas:

$$S^{\circ}(H^+, aq) = 0 \qquad \text{Convenção para íons em solução} \qquad [3.26]$$

Valores para os outros íons, baseados nesta escolha, ou seja, nesta escala, são dados na Tabela 2.8 da *Seção de dados*.[4] Como as entropias dos íons em água são valores relativos ao íon hidrogênio em água, elas podem ser positivas ou negativas. Uma entropia positiva significa que o íon tem entropia molar mais elevada do que a do H^+ em água, e uma entropia negativa mostra que a entropia molar do íon é menor do que a do H^+ em água. Por exemplo, a entropia molar padrão do $Cl^-(aq)$ é $+57$ J K^{-1} mol^{-1} e a do $Mg^{2+}(aq)$ é -128 J K^{-1} mol^{-1}. As entropias dos íons variam de acordo com o grau com que os íons ordenam as moléculas de água nas respectivas vizinhanças. Íons pequenos, com carga elevada, induzem uma estrutura local na água que fica na sua vizinhança, e a desordem na solução diminui mais do que no caso de íons grandes, com carga unitária. A entropia absoluta, da Terceira Lei, molar padrão do próton na água pode ser estimada através de um modelo da estrutura induzida na água, e há uma certa concordância em aceitar como representativo o valor de -21 J K^{-1} mol^{-1}. O valor negativo indica que o próton induz ordem no solvente.

IMPACTO NA CIÊNCIA DE MATERIAIS

I3.2 Defeitos nos cristais

A Terceira Lei implica que a $T = 0$ as entropias de substâncias cristalinas perfeitas são caracterizadas por arranjos de longo alcance regularmente repetidos de átomos, íons ou moléculas. Essa regularidade, e as interações inter- e intramoleculares entre as subunidades do cristal, governam as propriedades físicas, ópticas e eletrônicas do sólido. Entretanto, todos os sólidos possuem, na verdade, um ou mais defeitos que afetam as propriedades físicas e químicas da substância. De fato, impurezas são comumente introduzidas para obter as propriedades peculiares desejadas, como a cor de uma pedra preciosa ou a resistência de um metal.

Um dos principais tipos de imperfeição cristalina é um **defeito intersticial**, um local onde um átomo está ausente ou colocado irregularmente na estrutura da rede. Outros termos usados para descrever defeitos de ponto são *vacâncias de rede*, *átomos de impureza substitucional*, *sítios dopantes* e *átomos de impureza intersticial*. Muitas pedras preciosas são sólidos substitucionais, tais como os rubis e as safiras azuis, em que os íons Al^{3+} na estrutura do corundum da alumina são substituídos por íons Cr^{3+} e Fe^{3+}, respectivamente. Sólidos intersticiais podem advir da difusão de dopantes nos interstícios (vazios) ou da autodifusão, como em cristais iônicos, nos quais um íon da rede pode migrar para uma posição intersticial e deixar para trás uma vacância conhecida como defeito de Frenkel.

A Fig. 3.15 ilustra o impacto das impurezas na capacidade calorífica e, dessa forma, na entropia de um cristal puro. O nióbio se tornou o metal dominante nas ligas supercondutoras a baixa temperatura porque pode ser manufaturado economicamente em uma forma dúctil necessária para a alta corrente crítica de um supercondutor. Entretanto, a pureza do metal é essencial para produzir as propriedades supercondutoras. Próximo a 1 K, a capacidade calorífica do nióbio puro segue a lei T^3 de Debye. Entretanto, quando o nióbio é tratado permitindo-se a difusão de H_2 ou D_2 sobre a amostra a 700°C, são introduzidas impurezas, e a capacidade calorífica difere da do metal puro. Para identificar o papel dos defeitos, os valores de C_p do metal puro são subtraídos daqueles das amostras dopadas, divididos por T e representados graficamente em função da temperatura. A área sob as curvas resultantes representa a contribuição da presença de impurezas para a entropia.

Fig. 3.15 Contribuições da capacidade calorífica molar dos defeitos no nióbio dopado por hidrogênio e deutério. A área sob cada curva é usada para calcular a entropia devido à presença dos defeitos. [Baseado em G.J. Sellers e A.C. Anderson, *Phys. Rev.* B. **10**, 2771 (1974).]

Funções do sistema

A entropia é o conceito básico para a discussão do sentido das mudanças naturais, mas envolve a análise de modificações no sistema e nas vizinhanças do sistema. Vimos que é

[4] Em termos da linguagem que será introduzida na Seção 5.1, as entropias dos íons em solução são realmente *entropias parciais molares*, pois seus valores incluem as consequências de suas presenças na organização das moléculas de solvente em torno deles.

sempre bastante simples calcular a variação de entropia das vizinhanças e veremos agora que é possível imaginar um método de levar em conta, automaticamente, esta contribuição. Desta maneira, usam-se somente funções do sistema, e a discussão fica bastante simplificada. Na realidade, este é o fundamento de todas as aplicações da termodinâmica química que se fazem ao longo do texto.

3.5 As energias de Helmholtz e de Gibbs

Pontos fundamentais (a) A desigualdade de Clausius implica um número de critérios para a mudança espontânea, sob condições diversas, que podem ser expressos somente em termos de propriedades do sistema. (b) Um processo espontâneo a temperatura e volume constantes é acompanhado de uma diminuição na energia de Helmholtz. (c) A variação na energia de Helmholtz é igual ao trabalho máximo que acompanha um processo a temperatura constante. (d) Um processo espontâneo a temperatura e pressão constantes é acompanhado por uma diminuição na energia de Gibbs. (e) A variação na energia de Gibbs é igual ao trabalho máximo diferente do de expansão que acompanha um processo a temperatura e pressão constantes.

Imaginemos um sistema em equilíbrio térmico com as suas vizinhanças, na temperatura T. Quando ocorre uma mudança no estado do sistema e há troca de calor entre o sistema e as suas vizinhanças, a desigualdade de Clausius ($\mathrm{d}S \geq \mathrm{d}q/T$, Eq. 3.12) diz que

$$\mathrm{d}S - \frac{\mathrm{d}q}{T} \geq 0 \qquad (3.27)$$

Podemos desenvolver esta desigualdade de duas maneiras, conforme as condições do processo (ou a volume constante ou a pressão constante) que sofre o sistema.

(a) Critérios para a espontaneidade

Admitamos, inicialmente, que o calor seja trocado a volume constante. Então, na ausência de trabalhos diferentes do de expansão, podemos escrever $\mathrm{d}q_V = \mathrm{d}U$; portanto,

$$\mathrm{d}S - \frac{\mathrm{d}U}{T} \geq 0 \qquad (3.28)$$

A importância do sinal de desigualdade nesta expressão está em exprimir o critério da transformação espontânea exclusivamente em termos das funções de estado do sistema. A desigualdade anterior pode ser reescrita, sem dificuldade, na forma

$$T\mathrm{d}S \geq \mathrm{d}U \qquad (V \text{ constante, sem trabalho extra})^{5} \qquad (3.29)$$

Se a energia interna for constante ($\mathrm{d}U = 0$) ou se a entropia for constante ($\mathrm{d}S = 0$), esta expressão torna-se, respectivamente,

$$\mathrm{d}S_{U,V} \geq 0 \qquad \mathrm{d}U_{S,V} \leq 0 \qquad (3.30)$$

em que os índices identificam as condições mantidas constantes.

A Eq. 3.30 expressa os critérios das transformações espontâneas em termos exclusivos das propriedades do sistema. A primeira desigualdade diz que, em um sistema a volume constante e a uma energia interna constante (em um sistema isolado, por exemplo), a entropia aumenta em qualquer processo espontâneo. Esta afirmação é, na realidade, o conteúdo da Segunda Lei da termodinâmica. A segunda desigualdade é menos óbvia, pois diz que, se a entropia e o volume de um sistema forem constantes, então a energia interna deve diminuir numa transformação espontânea. Não se interpreta este critério como propensão de o sistema tender para a energia mais baixa. A desigualdade é um enunciado a respeito da entropia, e deve ser interpretada como implicando que, se a entropia do sistema se mantém constante, então em qualquer processo espontâneo tem que haver um aumento da entropia das vizinhanças, que só pode ser conseguido se a energia do sistema diminuir à medida que o sistema cede energia para o exterior, na forma de calor.

Quando a energia é transferida na forma de calor a pressão constante, e não há outro tipo de trabalho além do de expansão, podemos escrever $\mathrm{d}q_p = \mathrm{d}H$ e chegar a

$$T\mathrm{d}S \geq \mathrm{d}H \qquad (p \text{ constante, sem trabalho extra}) \qquad (3.31)$$

Quando a entalpia ou a entropia for constante, a desigualdade fica, respectivamente,

$$\mathrm{d}S_{H,p} \geq 0 \qquad \mathrm{d}H_{S,p} \leq 0 \qquad (3.32)$$

[5] Lembre-se de que "trabalho extra" é outro tipo de trabalho diferente do de expansão.

A interpretação das duas desigualdades é semelhante à das que figuram na Eq. 3.30. A entropia de um sistema, a pressão constante, deve aumentar se a entalpia do sistema se mantém constante (pois não pode haver mudança da entropia das vizinhanças). Ou então, se a entropia do sistema se mantém constante, a entalpia deve diminuir, pois em qualquer processo espontâneo é essencial haver aumento da entropia das vizinhanças.

Como as Eqs. 3.29 e 3.31 têm as formas $dU - TdS \leq 0$ e $dH - TdS \leq 0$, respectivamente, é possível exprimi-las de modo mais simples pela introdução de duas outras funções termodinâmicas. Uma delas é a **energia de Helmholtz**, A, que é definida por

$$A = U - TS \quad \text{[Definição de energia de Helmholtz]} \qquad [3.33]$$

Outra é a **energia de Gibbs**, G:

$$G = H - TS \quad \text{[Definição de energia de Gibbs]} \qquad [3.34]$$

Todos os símbolos, nestas definições, referem-se a funções do sistema.

Quando o estado do sistema se altera isotermicamente, as duas propriedades se alteram conforme a seguir:

$$\text{(a) } dA = dU - TdS \qquad \text{(b) } dG = dH - TdS \qquad (3.35)$$

Quando introduzimos as Eqs. 3.29 e 3.31, respectivamente, obtemos os critérios para as transformações espontâneas como

$$\text{(a) } dA_{T,V} \leq 0 \qquad \text{(b) } dG_{T,p} \leq 0 \qquad (3.36)$$

Estas duas desigualdades são as duas mais importantes conclusões da termodinâmica para a química. Nas seções e nos capítulos subsequentes, elas serão adequadamente desenvolvidas.

(b) Algumas observações sobre a energia de Helmholtz

A transformação de um sistema, a uma temperatura e volume constantes, é espontânea se $dA_{T,V} \leq 0$. Isto é, uma transformação nas condições mencionadas é espontânea se corresponder a uma diminuição da energia de Helmholtz. Os sistemas se transformam, portanto, mediante processos que os levam a valores mais baixos de A. O critério de equilíbrio, quando nem o processo direto nem o inverso têm tendência a ocorrer, é

$$dA_{T,V} = 0 \qquad (3.37)$$

As expressões $dA = dU - TdS$ e $dA < 0$ são algumas vezes interpretadas do seguinte modo: Um valor negativo de dA é favorecido por um valor negativo de dU e um valor positivo de TdS. Esta observação sugere que a tendência de um sistema de evoluir para um estado de A menor é devido a sua tendência de evoluir para um estado de energia interna mais baixa e de entropia mais alta. Entretanto, esta interpretação é falsa (embora seja uma boa regra prática para recordar a expressão de dA), pois a tendência para um valor de A menor é simplesmente o reflexo da tendência de o sistema evoluir para estados de entropia total mais elevada. Os sistemas evoluem espontaneamente se, no processo que sofrem, a entropia do sistema e a entropia das vizinhanças do sistema aumentam; a evolução não é ditada pelo abaixamento da energia interna. A forma de dA pode dar a impressão de o sistema favorecer as energias mais baixas, mas a impressão é falsa: dS é a variação de entropia do sistema e $-dU/T$ é a variação de entropia das vizinhanças (quando o volume do sistema for constante) e é o total destas duas parcelas que tende para um máximo.

(c) Trabalho máximo

Acontece, porém, que A tem um significado maior, além de indicar simplesmente a possibilidade de uma transformação espontânea: *a variação da energia de Helmholtz é igual ao trabalho máximo associado a um processo a temperatura constante*:

$$dw_{máx} = dA \qquad (3.38)$$

Por isso, A também é conhecida como a "função trabalho máximo" ou "função trabalho".[6]

---

[6] O símbolo A vem do alemão *Arbeit*, trabalho.

Justificativa 3.2 *Trabalho máximo*

Para demonstrar que o trabalho máximo pode ser expresso em termos da variação da energia de Helmholtz, combinamos a desigualdade de Clausius $dS \geq dq/T$, na forma $TdS \geq dq$, com a Primeira Lei da termodinâmica, $dU = dq + dw$, e obtemos

$$dU \leq TdS + dw$$

(dU é menor que a soma da direita, pois nesta estamos substituindo dq pelo produto TdS, que em geral é maior.) Reordenando esta expressão, vem

$$dw \geq dU - TdS$$

Conclui-se então que o valor mais negativo de dw, e, portanto, a energia máxima que pode ser obtida do sistema na forma de trabalho, é dado por

$$dw_{máx} = dU - TdS$$

e que este trabalho só se obtém se a transformação se faz num processo reversível (pois então vale o sinal de igual na desigualdade). Como a temperatura constante $dA = dU - TdS$, concluímos que $dw_{máx} = dA$.

Quando uma variação isotérmica macroscópica ocorre num sistema, a Eq. 3.38 fica

$$w_{máx} = \Delta A \qquad (3.39)$$

Relação entre A e o trabalho máximo

em que

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \qquad (3.40)$$

Esta expressão mostra que, em certos casos, dependendo do sinal de $T\Delta S$, nem toda variação de energia interna está disponível para ser transformada em trabalho. Se houver uma transformação com diminuição de entropia (do sistema), em que $T\Delta S < 0$, então o membro direito da equação anterior não é tão negativo quanto ΔU, e por isso o trabalho máximo é menor do que ΔU. Para que a transformação seja espontânea, parte da energia deve escapar do sistema na forma de calor, a fim de gerar suficiente entropia nas vizinhanças para superar a diminuição de entropia do sistema (Fig. 3.16). Neste caso, o processo natural se faz à custa de uma parte da energia que não se transforma em trabalho. Esta é a origem do nome alternativo "energia livre de Helmholtz" que também se dá à função A, pois ΔA é a parte da variação da energia interna que podemos aproveitar como trabalho.

Outra percepção sobre a relação entre o trabalho que um sistema pode efetuar e a energia de Helmholtz é a que nos proporciona a ideia de o trabalho ser a energia transferida para as vizinhanças na forma de movimento uniforme dos átomos. Podemos interpretar a expressão $A = U - TS$ como mostrando que A é a energia interna total do sistema, U, menos uma contribuição que é armazenada como energia do movimento térmico (a parcela TS). Uma vez que a energia armazenada no movimento térmico caótico não pode ser usada para se conseguir movimento uniforme e organizado nas vizinhanças, somente a parte da energia U que não está armazenada daquele modo, a parte $U - TS$, pode ser convertida em trabalho.

Se a transformação ocorre com aumento da entropia do sistema (e neste caso $T\Delta S > 0$), o lado direito da equação é mais negativo do que ΔU. Neste caso, o trabalho máximo que pode ser obtido do sistema é maior do que ΔU. A explicação deste paradoxo aparente é fácil: se o sistema não está isolado, a energia pode fluir como calor quando o trabalho é feito. Como a entropia do sistema aumenta, é possível haver redução da entropia das vizinhanças e o processo ser espontâneo, pois a entropia global pode aumentar. Então, uma certa quantidade de calor (não maior do que o valor de $T\Delta S$) pode abandonar as vizinhanças e entrar no sistema e contribuir para o trabalho que estiver sendo gerado (Fig. 3.17). Neste caso, o processo natural se faz à custa de parte da energia captada das vizinhanças.

Fig. 3.16 Num sistema que não está isolado das suas vizinhanças, o trabalho efetuado pode ser diferente da variação de energia interna. Além disso, o processo será espontâneo se a entropia total, do sistema e das vizinhanças, aumentar. No processo esquematizado na figura, a entropia do sistema diminui, de modo que a das vizinhanças deve aumentar para que o processo seja espontâneo. Então é preciso que haja passagem de energia do sistema para as vizinhanças na forma de calor. Portanto, o trabalho obtido é menor do que ΔU.

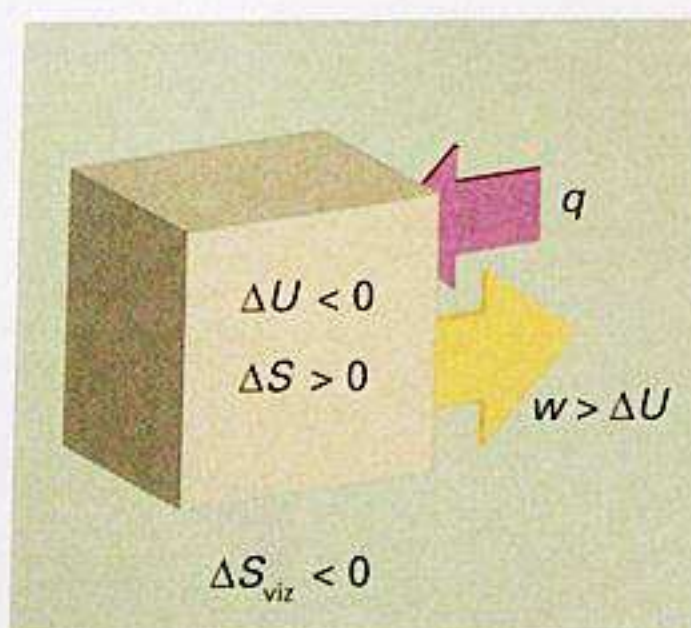



Fig. 3.17 Neste processo, a entropia do sistema aumenta; logo, parte da entropia das vizinhanças pode ser perdida. Isto é, parte da energia das vizinhanças pode ser cedida como calor para o sistema. Esta energia pode retornar para as vizinhanças na forma de trabalho. Assim, o trabalho efetuado pode ser maior do que ΔU.

Exemplo 3.4 *Cálculo do trabalho máximo disponível*

Quando se oxida 1,000 mol de $C_6H_{12}O_6$ (glicose) a dióxido de carbono e água, a 25°C, de acordo com a equação $C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g) \rightarrow 6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l)$, as medições calorimétricas dão $\Delta_r U^\ominus = -2808$ kJ mol^{-1} e $\Delta_r S^\ominus = +259{,}1$ J K^{-1} mol^{-1}, a 25°C. Que energia é possível aproveitar (a) na forma de calor a pressão constante e (b) na forma de trabalho?

Método Sabemos que o calor liberado a pressão constante é igual a ΔH; precisamos então calcular $\Delta_r H^\circ$ a partir de $\Delta_r U^\circ$, que é conhecida. Para isto, admitamos que todos os gases presentes no sistema sejam perfeitos e usemos a Eq. 2.21 na forma $\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta\nu_g RT$. Para termos o trabalho máximo disponível no processo, usamos a Eq. 3.39.

Resposta (a) Como $\Delta\nu_g = 0$, temos $\Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ = -2808$ kJ mol^{-1}. Portanto, a uma pressão constante, a energia disponível na forma de calor é 2808 kJ mol^{-1}. (b) Como $T = 298$ K, o valor de $\Delta_r A^\circ$ é

$$\Delta_r A^\circ = \Delta_r U^\circ - T\Delta_r S^\circ = -2885 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Assim, a combustão de 1,000 mol de $C_6H_{12}O_6$ pode ser usada para produzir no máximo 2885 kJ de trabalho. O trabalho máximo disponível é maior do que a variação da energia interna graças à variação positiva da entropia da reação (que em parte se deve à formação de um grande número de moléculas pequenas a partir de uma molécula grande). O sistema, por isso, pode retirar energia das vizinhanças (reduzindo a entropia das vizinhanças) e torná-la disponível para fazer trabalho.

Exercício proposto 3.7 Repita os cálculos do exemplo anterior para a combustão de 1,000 mol de CH_4(g), nas condições mencionadas, aproveitando os dados das Tabelas 2.6 e 2.8. [$|qp| = 890$ kJ, $|w_{máx}| = 818$ kJ]

(d) Observações sobre a energia de Gibbs

A energia de Gibbs (a "energia livre") é mais comum em química do que a de Helmholtz, pelo menos na química de laboratório, pois os processos se realizam mais comumente a pressão constante do que a volume constante. O critério $dG_{T,p} \leq 0$ no âmbito da química diz que, *a uma temperatura e pressão constantes, as reações químicas são espontâneas no sentido da diminuição da energia de Gibbs*. Portanto, se queremos saber se uma reação é ou não espontânea, numa certa pressão constante e numa temperatura também constante, basta verificarmos a variação da energia de Gibbs. Se G diminui à medida que a reação avança, então há tendência à conversão dos reagentes em produtos. Se G aumenta, a reação inversa é espontânea.

A existência de reações endotérmicas espontâneas proporciona uma ilustração do papel de G. Nessas reações, H aumenta, e o sistema tende espontaneamente para um estado de entalpia mais elevada, e $dH > 0$. Como a reação é espontânea, sabemos que $dG < 0$, apesar de $dH > 0$; conclui-se então que a entropia do sistema aumenta o suficiente para que TdS, que é muito grande e positiva, supere em módulo a variação de entalpia dH na expressão $dG = dH - TdS$. As reações endotérmicas espontâneas são, portanto, impelidas pela elevação da entropia do sistema. Esta elevação supera a redução da entropia das vizinhanças que é provocada pela entrada de calor no sistema ($dS_{viz} = -dH/T$, a uma pressão constante).

(e) Trabalho máximo diferente do de expansão

Uma interpretação análoga à de ΔA como um trabalho máximo, e a origem do nome "energia livre", também pode ser feita para ΔG. Na *Justificativa* que vem a seguir, mostramos que, a uma temperatura e pressão constantes, o trabalho máximo extra (diferente do de expansão), $w_{e,máx}$, em que o índice 'e' simboliza extra, é dado pela variação da energia de Gibbs:

$$dw_{e,máx} = dG \qquad (3.41a)$$

A expressão correspondente para uma variação finita é

$$w_{e,máx} = \Delta G \qquad (3.41b)$$

Relação entre G e o trabalho máximo diferente do de expansão

Esta expressão é especialmente útil para estimar o trabalho elétrico que pode ser gerado por células de combustível ou por células eletroquímicas. Veremos posteriormente muitas das suas aplicações.

Justificativa 3.3 *Trabalho máximo diferente do trabalho de expansão*

Como $H = U + pV$ numa transformação geral, temos que a variação de entalpia é dada por

$$dH = dq + dw + d(pV)$$

A variação correspondente da energia de Gibbs ($G = H - TS$) é

$$dG = dH - TdS - SdT = dq + dw + d(pV) - TdS - SdT$$

Quando a variação for isotérmica, temos que $dT = 0$; então

$$dG = dq + dw + d(pV) - TdS$$

Quando o processo for reversível, $dw = dw_{rev}$ e $dq = dq_{rev} = TdS$, de modo que, para um processo isotérmico reversível,

$$dG = TdS + dw_{rev} + d(pV) - TdS = dw_{rev} + d(pV)$$

O trabalho consiste no trabalho de expansão, que num processo reversível é $-pdV$, e talvez em outros tipos de trabalho (por exemplo, o trabalho elétrico de circulação de elétrons através de um circuito, ou o trabalho mecânico da elevação de uma coluna de líquido); este trabalho diferente do de expansão simbolizamos por dw_e. Portanto, com $d(pV) = pdV + Vdp$,

$$dG = (-pdV + dw_{e,rev}) + pdV + Vdp = dw_{e,rev} + Vdp$$

Se o processo for a uma pressão constante (e também a uma temperatura constante), a última parcela desaparece e $dG = dw_{e,rev}$. Portanto, a uma temperatura e pressão constantes, $dw_{e,rev} = dG$. Porém, como o processo é reversível, o trabalho efetuado tem o seu valor máximo, de modo que segue-se a Eq. 3.41.

Exemplo 3.5 *Cálculo do trabalho máximo diferente do de expansão numa reação química*

Qual a energia disponível para sustentar a atividade muscular e nervosa na combustão de 1,00 mol de moléculas de glicose nas condições normais, a 37°C (a temperatura do sangue)? A entropia-padrão da reação é $+259{,}1\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$.

Método O trabalho diferente do de expansão que se pode aproveitar da reação é igual à variação da energia de Gibbs padrão da reação (isto é, $\Delta_r G^\circ$, uma grandeza que definiremos logo adiante). Para calcular esta grandeza, é aceitável que se ignore a dependência entre a entalpia e a temperatura para obter $\Delta_r H^\circ$ das Tabelas 2.6 e 2.8 e substituir os dados diretamente na igualdade $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$.

Resposta Como a entalpia-padrão da reação é $-2808\ kJ\ mol^{-1}$, a energia de Gibbs padrão da reação é

$$\Delta_r G^\circ = -2808\ kJ\ mol^{-1} - (310\ K) \times (259{,}1\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}) = -2888\ kJ\ mol^{-1}$$

Portanto, $w_{e,máx} = -2888$ kJ para a combustão de 1 mol de glicose, e a reação pode proporcionar até 2888 kJ de trabalho diferente do de expansão. Para dimensionar este resultado, considere que uma pessoa com 70 kg de massa precisa de 2,1 kJ de trabalho para subir 3,0 m na vertical; portanto, precisa pelo menos de 0,13 g de glicose para efetuar a subida (na prática, a necessidade é bastante maior).

Exercício proposto 3.8 Que trabalho, além do de expansão, pode ser obtido pela combustão de 1,00 mol de $CH_4(g)$, em condições normais, a 298 K? Tem-se $\Delta_r S^\circ = -243\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$.
[818 kJ]

3.6 Energia de Gibbs padrão de reação

Pontos fundamentais **as energias de Gibbs de formação são usadas para calcular as energias de Gibbs padrão de reação. As energias de Gibbs de formação de íons podem ser obtidas a partir de um ciclo termodinâmico e da equação de Born.**

As entropias e as entalpias-padrão de reação combinam-se para dar a **energia de Gibbs padrão de reação,** $\Delta_r G^\circ$:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \qquad [3.42]$$

Definição de energia de Gibbs padrão de reação

A energia de Gibbs padrão de reação é igual à diferença entre as energias de Gibbs molares padrão dos produtos e as energias análogas dos reagentes, com todas as substâncias em seus respectivos estados-padrão e na temperatura da reação. Como é o caso das entalpias-padrão de reação, é conveniente definir a **energia de Gibbs padrão de formação**, $\Delta_f G^\ominus$. A energia de Gibbs padrão de formação é a energia de Gibbs padrão da reação de formação de um composto a partir dos seus elementos nos respectivos estados de referência.[7] As energias de Gibbs padrão de formação dos elementos nos respectivos estados de referência são nulas, pois a formação do elemento é, na realidade, uma reação "nula". Na Tabela 3.4 aparecem os valores para alguns compostos. Com os valores que figuram na tabela, é uma questão simples calcular a energia de Gibbs padrão de uma reação pela combinação apropriada dos valores correspondentes a produtos e a reagentes:

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_{\text{Produtos}} \nu \Delta_f G^\ominus - \sum_{\text{Reagentes}} \nu \Delta_f G^\ominus \qquad (3.43a)$$

Procedimento para calcular a energia de Gibbs padrão de reação

Na notação introduzida na Seção 2.8,

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_J \nu_J \Delta_f G^\ominus(J) \qquad (3.43b)$$

• **Uma breve ilustração**

Para calcular a energia de Gibbs padrão da reação $CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, a 25°C, escrevemos

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\ominus &= \Delta_f G^\ominus(CO_2,g) - \{\Delta_f G^\ominus(CO,g) + \tfrac{1}{2}\Delta_f G^\ominus(O_2,g)\}\\ &= -394{,}4 \text{ kJ mol}^{-1} - \{(-137{,}2) + \tfrac{1}{2}(0)\}\text{kJ mol}^{-1}\\ &= -257{,}2 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$ •

Exercício proposto 3.9 Calcule a energia de Gibbs padrão da reação de combustão do $CH_4(g)$ a 298 K. [-818 kJ mol^{-1}]

Assim como fizemos na Seção 2.8, onde reconhecemos que as soluções de cátions não podem ser preparadas sem seus ânions correspondentes, definimos um íon, convencionalmente o íon hidrogênio, como tendo energia de Gibbs padrão de formação igual a zero em todas as temperaturas:

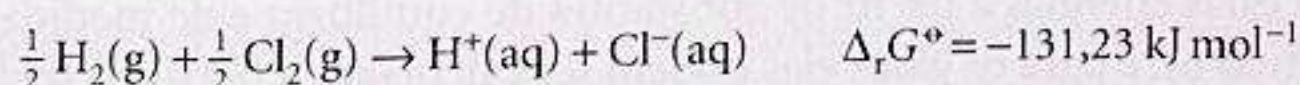
$$\Delta_f G^\ominus(H^+,aq) = 0 \qquad [3.44]$$

Convenção para íons em solução

Essencialmente, esta definição ajusta os valores reais das energias de Gibbs de formação dos íons por uma grandeza fixa, que é escolhida de modo que o valor-padrão para um certo íon, no caso o $H^+(aq)$, tenha o valor nulo.

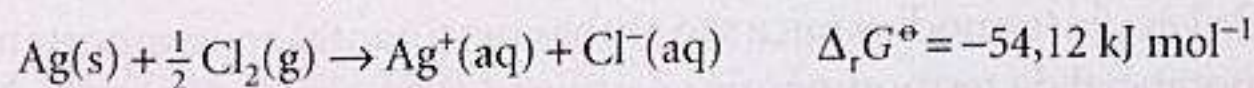
• **Uma breve ilustração**

Para a reação

$$\tfrac{1}{2} H_2(g) + \tfrac{1}{2} Cl_2(g) \rightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad \Delta_r G^\ominus = -131{,}23 \text{ kJ mol}^{-1}$$

podemos escrever

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_f G^\ominus(H^+,aq) + \Delta_f G^\ominus(Cl^-,aq) = \Delta_f G^\ominus(Cl^-,aq)$$

e identificar $\Delta_f G^\ominus(Cl^-,aq)$ como $-131{,}23$ kJ mol^{-1}. Conhecido o valor de $\Delta_f G^\ominus(Cl^-,aq)$, podemos calcular $\Delta_f G^\ominus(Ag^+,aq)$ a partir de

$$Ag(s) + \tfrac{1}{2} Cl_2(g) \rightarrow Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad \Delta_r G^\ominus = -54{,}12 \text{ kJ mol}^{-1}$$

que conduz a $\Delta_f G^\ominus(Ag^+,aq) = +77{,}11$ kJ mol^{-1}. Todas as energias de Gibbs de formação dos íons tabelados na *Seção de dados* foram calculadas desta maneira. •

Os fatores responsáveis pela magnitude da energia de Gibbs de formação de um íon em solução podem ser identificados através de uma análise em termos de um ciclo termodi-

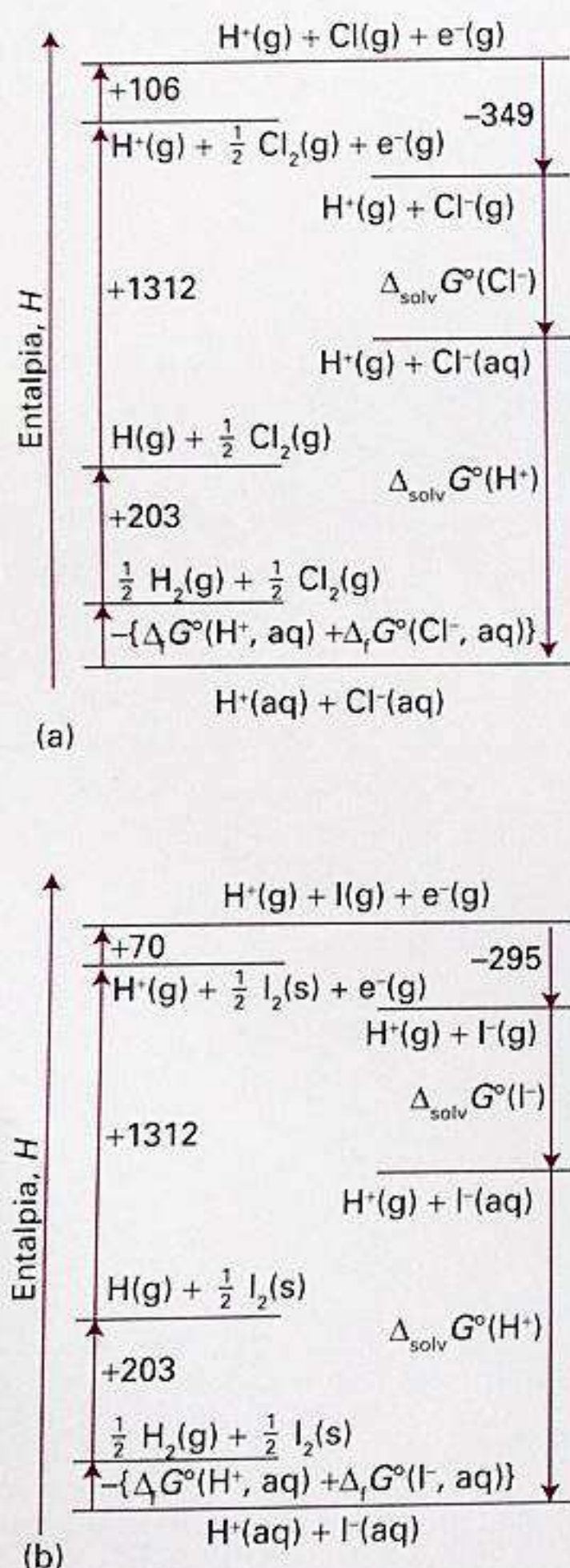
Tabela 3.4* Energias de Gibbs padrão de formação (a 298 K)

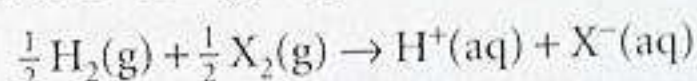
	$\Delta_f G^\ominus$/(kJ mol^{-1})
Diamante, C(s)	+2,9
Benzeno, C_6H_6(l)	+124,3
Metano, CH_4(g)	−50,7
Dióxido de carbono, CO_2(g)	−394,4
Água, H_2O(l)	−237,1
Amônia, NH_3(g)	−16,5
Cloreto de sódio, NaCl(s)	−384,1

*Outros valores podem ser vistos na *Seção de dados.*

[7] O estado de referência dos elementos foi definido na Seção 2.8.

Um breve comentário

As energias de Gibbs padrão de formação dos íons em fase gasosa são desconhecidas. Por isso, usamos as energias de ionização (as energias associadas com a remoção de elétrons de átomos ou cátions em fase gasosa) e as afinidades ao elétron (as energias associadas com a captação de elétrons por átomos ou ânions em fase gasosa), e admitimos que quaisquer diferenças provenientes da conversão das energias de Gibbs em entalpias e a inclusão das entropias, para termos as energias de Gibbs na formação do H^+, se cancelam pelos termos correspondentes associados ao ganho de elétron por X. As conclusões a partir dos ciclos são, por isso, apenas aproximadas.

nâmico. Como exemplo, vamos considerar a energia de Gibbs padrão de formação dos íons Cl^- em água, que é -131 kJ mol^{-1}. Vamos considerar a reação de formação dos íons

$$\tfrac{1}{2}H_2(g) + \tfrac{1}{2}X_2(g) \rightarrow H^+(aq) + X^-(aq)$$

como o resultado da sequência de etapas que aparecem na Fig. 3.18 (com valores provenientes da *Seção de dados*). A soma das energias de Gibbs para todas as etapas de um ciclo fechado é igual a zero, de modo que

$$\Delta_f G^\circ(Cl^-,aq) = 1272 \text{ kJ mol}^{-1} + \Delta_{solv}G^\circ(H^+) + \Delta_{solv}G^\circ(Cl^-)$$

Um importante ponto a ser observado é que o valor de $\Delta_f G^\circ$ para um íon X não é determinado exclusivamente pelas propriedades de X, mas inclui também contribuições da dissociação, ionização e hidratação do hidrogênio.

As energias de Gibbs de solvatação dos íons podem ser estimadas por uma equação deduzida por Max Born, que considerou $\Delta_{solv}G^\circ$ como igual ao trabalho elétrico de transferência de um íon, do vácuo para o solvente, tratado como um dielétrico contínuo de permissividade relativa ε_r. A **equação de Born** resultante, que é deduzida na *Informação adicional 3.1*, é

$$\Delta_{solv}G^\circ = -\frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\varepsilon_0 r_i}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon_r}\right) \qquad \text{Equação de Born} \qquad (3.45a)$$

em que z_i é o número de carga do íon e r_i o seu raio (N_A é o número de Avogadro). Observe que $\Delta_{solv}G^\circ < 0$ e que $\Delta_{solv}G^\circ$ é muito negativa no caso de íons pequenos, com carga grande, em meios de permissividade relativa grande. No caso da água, com $\varepsilon_r = 78{,}54$ a 25°C,

$$\Delta_{solv}G^\circ = -\frac{z_i^2}{(r_i/\text{pm})} \times (6{,}86 \times 10^4 \text{ kJ mol}^{-1}) \qquad (3.45b)$$

- **Uma breve ilustração**

Para ver com que exatidão a equação de Born reproduz os dados experimentais, calculemos a diferença entre os valores de $\Delta_f G^\circ$ para o Cl^- e o I^-, em água a 25°C, sendo 181 pm o raio do primeiro íon e 220 pm o do segundo (Tabela 19.3, vol. 2):

$$\Delta_{solv}G^\circ(Cl^-) - \Delta_{solv}G^\circ(I^-) = -\left(\frac{1}{181} - \frac{1}{220}\right) \times (6{,}86 \times 10^4 \text{ kJ mol}^{-1})$$
$$= -67 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Esta diferença tem uma boa concordância com a que se determina experimentalmente, que é de -61 kJ mol^{-1}. •

Exercício proposto 3.10 Estime o valor da diferença $\Delta_{solv}G^\circ(Cl^-) - \Delta_{solv}G^\circ(Br^-)$ em água a partir de dados experimentais e com a equação de Born.

[-26 kJ mol^{-1} experimental; -29 kJ mol^{-1} calculado]

A calorimetria (diretamente para ΔH e indiretamente, mediante as capacidades caloríficas, para S) é uma das maneiras de determinar os valores das energias de Gibbs. Também se obtêm estas energias a partir de constantes de equilíbrio e de medidas eletroquímicas (Capítulo 6), e para os gases elas podem ser calculadas a partir de dados de observações espectroscópicas (Capítulo 16, vol. 2).

(a) Entalpia, H: $H^+(g) + Cl(g) + e^-(g)$; +106; -349; $H^+(g) + \tfrac{1}{2}Cl_2(g) + e^-(g)$; $H^+(g) + Cl^-(g)$; +1312; $\Delta_{solv}G^\circ(Cl^-)$; $H^+(g) + Cl^-(aq)$; $H(g) + \tfrac{1}{2}Cl_2(g)$; $\Delta_{solv}G^\circ(H^+)$; +203; $\tfrac{1}{2}H_2(g) + \tfrac{1}{2}Cl_2(g)$; $-\{\Delta_f G^\circ(H^+, aq) + \Delta_f G^\circ(Cl^-, aq)\}$; $H^+(aq) + Cl^-(aq)$

(b) Entalpia, H: $H^+(g) + I(g) + e^-(g)$; +70; -295; $H^+(g) + \tfrac{1}{2}I_2(s) + e^-(g)$; $H^+(g) + I^-(g)$; $\Delta_{solv}G^\circ(I^-)$; +1312; $H^+(g) + I^-(aq)$; $H(g) + \tfrac{1}{2}I_2(s)$; $\Delta_{solv}G^\circ(H^+)$; +203; $\tfrac{1}{2}H_2(g) + \tfrac{1}{2}I_2(s)$; $-\{\Delta_f G^\circ(H^+, aq) + \Delta_f G^\circ(I^-, aq)\}$; $H^+(aq) + I^-(aq)$

Fig. 3.18 Ciclos termodinâmicos para análise das energias de Gibbs de solvatação (hidratação) e de formação (a) do íon cloreto e (b) do íon iodeto, em solução aquosa. A soma das energias de Gibbs para cada ciclo é nula, pois G é uma função de estado.

Combinação entre a Primeira e a Segunda Leis

A Primeira e a Segunda Leis da termodinâmica são ambas pertinentes ao comportamento da matéria, e todo o potencial da termodinâmica é utilizado na análise de um problema quando se estabelece uma formulação que combina conceitos das duas leis.

3.7 A equação fundamental

Pontos fundamentais **A equação fundamental, uma combinação da Primeira com a Segunda Leis, é uma expressão para a variação da energia interna que acompanha as mudanças de volume e entropia de um sistema.**

Vimos que a Primeira Lei da termodinâmica pode ser escrita como $dU = dq + dw$. Para uma transformação reversível de um sistema fechado de composição constante, que só efetua trabalho de expansão, podemos escrever $dw_{rev} = -pdV$ e (a partir da definição da entropia) $dq_{rev} = TdS$, em que p é a pressão do sistema e T é a sua temperatura. Portanto, para uma transformação reversível em um sistema fechado,

$$dU = TdS - pdV \qquad \text{A equação fundamental} \qquad (3.46)$$

Porém, como dU é uma diferencial exata, seu valor é independente do processo. Portanto, o mesmo valor de dU se obtém, seja o processo irreversível, seja reversível. Assim, *a Eq. 3.46 se aplica a qualquer transformação – reversível ou irreversível – de um sistema fechado que só efetua trabalho de expansão* (*não existe trabalho extra*). Esta expressão, que combina a Primeira com a Segunda Lei, é chamada a **equação fundamental**.

O fato de a equação fundamental se aplicar a transformações reversíveis e irreversíveis pode ser intrigante à primeira vista. A razão está em que somente no caso de uma transformação reversível é que TdS pode ser identificada como dq e $-pdV$ como dw. Quando a transformação for irreversível, $TdS > dq$ (pela desigualdade de Clausius) e $-pdV > dw$. A soma entre dw e dq, porém, permanece igual à soma de TdS com $-pdV$, desde que a composição seja constante.

3.8 Propriedades da energia interna

Pontos fundamentais As relações entre as propriedades termodinâmicas são obtidas pela combinação de expressões termodinâmicas e matemáticas para as mudanças em seus valores. (a) As relações de Maxwell são uma série de relações entre as derivadas de propriedades termodinâmicas baseadas em critérios que governam as variações de propriedades que são diferenciais exatas. (b) As relações de Maxwell são usadas para deduzir a equação termodinâmica de estado e para determinar como a energia interna de uma substância varia com o volume.

A Eq. 3.46 mostra que a energia interna de um sistema fechado se altera de maneira simples quando S ou V se alteram ($dU \propto dS$ e $dU \propto dV$). Esta relação simples sugere que U possa ser concebida como função de S e de V. É claro que podemos imaginar U como função de outras variáveis, como S e p ou T e V, pois todas as variáveis se inter-relacionam; a simplicidade da equação fundamental, no entanto, sugere que a melhor escolha seja $U(S,V)$.

A consequência *matemática* de U ser função de S e de V é a variação infinitesimal dU poder ser expressa em termos das variações dS e dV por

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \qquad (3.47)$$

Um breve comentário

Derivadas parciais foram introduzidas na *Revisão de matemática 2*. O tipo de resultado na Eq. 3.47 foi obtido inicialmente na Seção 2.11, onde tratamos U como uma função de T e V.

As duas derivadas parciais nesta equação são os coeficientes angulares dos gráficos de U contra S e contra V, respectivamente. Quando se compara esta expressão matemática com a relação *termodinâmica*, Eq. 3.46, vemos que, no caso de sistemas de composição constante,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \qquad (3.48)$$

A primeira destas duas equações é uma definição inteiramente termodinâmica da temperatura (um conceito da Lei Zero), como a razão entre as variações da energia interna (um conceito da Primeira Lei) e da entropia (um conceito da Segunda Lei) num sistema fechado, a volume e composição constantes. Principiamos assim a descobrir relações entre as propriedades de um sistema e a descobrir a capacidade da termodinâmica de estabelecer relações inesperadas.

(a) As relações de Maxwell

Uma variação infinitesimal de uma função $f(x,y)$ pode ser escrita na forma $df = g\,dx + h\,dy$, em que g e h são funções de x e de y. A condição matemática para que df seja uma diferencial exata (no sentido de que sua integral é independente do caminho de integração) é que

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y \qquad (3.49)$$

Este critério é discutido na *Revisão de matemática 2*. Como a equação fundamental, Eq. 3.46, é a expressão de uma diferencial exata, as funções que multiplicam dS e dV (ou seja, T e $-p$) têm que passar neste teste. Portanto, devemos ter que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \qquad \text{Uma relação de Maxwell} \qquad (3.50)$$

Assim, temos uma relação entre grandezas que, aparentemente, não se esperaria estarem relacionadas.

A Eq. 3.50 é exemplo de uma **relação de Maxwell**. Entretanto, além de ser inesperada, não parece ter outro interesse particular. Sugere, no entanto, que existam outras relações semelhantes e mais úteis. Na realidade, uma vez que H, G e A são funções de estado, podemos deduzir três outras relações de Maxwell. O raciocínio da dedução é sempre o mesmo: uma vez que H, G e A são funções de estado, as expressões de dH, dG e dA fornecem relações semelhantes à Eq. 3.49. As quatro relações de Maxwell que se obtêm aparecem na Tabela 3.5, e mais tarde, neste capítulo, nós trabalharemos com elas.

Tabela 3.5 As relações de Maxwell

A partir de U:	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$
A partir de H:	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$
A partir de A:	$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$
A partir de G:	$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$

(b) A variação da energia interna com o volume

A grandeza $\pi_T = (\partial U/\partial V)_T$, que representa como a energia interna varia quando o volume de um sistema está variando isotermicamente, teve papel importante no formalismo da Primeira Lei da termodinâmica, e na *Informação adicional 2.2* usamos a relação

$$\pi_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \qquad \text{Uma equação termodinâmica de estado} \qquad (3.51)$$

Esta relação é uma **equação termodinâmica de estado**, pois ela é uma expressão para a pressão em termos de várias propriedades termodinâmicas do sistema. Podemos agora deduzi-la usando uma das relações de Maxwell.

Justificativa 3.4 *A equação termodinâmica de estado*

Obtemos uma expressão para o coeficiente π_T dividindo ambos os lados da Eq. 3.47 por dV e impondo a restrição de a temperatura ser constante. Temos então que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

A seguir, utilizamos na expressão anterior as duas igualdades que são dadas pela Eq. 3.48 e a definição de π_T para obtermos

$$\pi_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

A terceira relação de Maxwell na Tabela 3.5 transforma $(\partial S/\partial V)_T$ em $(\partial p/\partial T)_V$ e isto completa a demonstração da Eq. 3.51.

Exemplo 3.6 *Dedução de uma relação termodinâmica*

Mostre, termodinamicamente, que $\pi_T = 0$ para um gás perfeito e calcule o seu valor para um gás de van der Waals.

Método A prova "termodinâmica" de uma relação é a que se faz com base em relações termodinâmicas gerais e em equações de estado, sem apelos a argumentos moleculares (como os da existência de forças intermoleculares). Para um gás perfeito temos $p = nRT/V$, e esta equação entra na Eq. 3.51. Analogamente, a equação de van der Waals que aparece na Tabela 1.7 entra na Eq. 3.51 para obtermos a resposta da segunda parte do problema.

Resposta Para um gás perfeito, escrevemos

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial (nRT/V)}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$$

Então, a Eq. 3.51 fica

$$\pi_T = \frac{nRT}{V} - p = 0$$

A equação de estado de um gás de van der Waals é

$$p=\frac{nRT}{V-nb}-a\frac{n^2}{V^2}$$

Como a e b são independentes da temperatura,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial(nRT/(V-nb))}{\partial T}\right)_V=\frac{nR}{V-nb}$$

Portanto, da Eq. 3.51,

$$\pi_T=\frac{nRT}{V-nb}-p=\frac{nRT}{V-nb}-\left(\frac{nRT}{V-nb}-a\frac{n^2}{V^2}\right)=a\frac{n^2}{V^2}$$

Este resultado para π_T mostra que a energia interna de um gás de van der Waals aumenta quando ele se expande isotermicamente (isto é, $(\partial U/\partial V)_T > 0$) e que o aumento está relacionado com o parâmetro a, que modela as interações atrativas entre as partículas. Um volume molar grande, que corresponde a uma separação média entre as moléculas também grande, corresponde a atrações intermoleculares, em média, mais fracas, de modo que a energia total é maior.

Exercício proposto 3.11 Calcule π_T para um gás que obedece à equação de estado do virial (Tabela 1.7). $[\pi_T = RT^2(\partial B/\partial T)_V/V_m^2 + \cdots]$

3.9 Propriedades da energia de Gibbs

Pontos fundamentais (a) A variação da energia de Gibbs de um sistema sugere que ela possa ser considerada como uma função da pressão e da temperatura. (b) A variação da energia de Gibbs em função da temperatura está relacionada à entalpia pela equação de Gibbs-Helmholtz. (c) A energia de Gibbs de sólidos e líquidos é quase independente da pressão; a dos gases varia linearmente com o logaritmo da pressão.

O mesmo raciocínio que se fez a propósito da equação fundamental em U pode ser repetido para a energia de Gibbs, $G = H - TS$. Ele conduz a expressões mostrando como G varia com a pressão e com a temperatura, que são importantes para a discussão das transições de fase e reações químicas.

(a) Considerações gerais

Quando um sistema sofre uma mudança de estado, G se altera, pois H, T e S também se alteram. Assim como na *Justificativa 2.1*, no caso de uma transformação infinitesimal, escrevemos

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - \mathrm{d}(TS) = \mathrm{d}H - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T$$

Como $H = U + pV$, sabemos que

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + \mathrm{d}(pV) = \mathrm{d}H + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p$$

e, portanto,

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T$$

No caso de um sistema fechado e que só faz trabalho de expansão, $\mathrm{d}U$ pode ser expresso pela equação fundamental $\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V$. O resultado desta substituição é

$$\mathrm{d}G = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T$$

Quatro termos se cancelam no lado direito da equação, e nós concluímos que para um sistema fechado, de composição constante, só pode efetuar trabalho de expansão,

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T \qquad (3.52)$$

A equação fundamental da termodinâmica química

Esta expressão, que mostra que a variação de G é proporcional a uma variação em p ou em T, sugere que G possa ser expressa comodamente como uma função de p e de T. Ela pode ser considerada a **equação fundamental da termodinâmica química**, pois é central às aplicações da termodinâmica à química. Isto confirma a importância de G para a química, pois a pressão e a temperatura são as variáveis que, usualmente, estão sob nosso controle. Em outras palavras, a função G encerra as consequências combinadas

da Primeira e da Segunda Lei da termodinâmica de maneira especialmente apropriada para as aplicações químicas.

O mesmo raciocínio que levou à Eq. 3.48, quando aplicado à diferencial exata $dG = Vdp - SdT$, nos dá

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \qquad \text{Variação de } G \text{ com } T \text{ e } p \qquad (3.53)$$

Estas relações mostram como a energia de Gibbs varia com a temperatura e com a pressão (Fig. 3.19). A primeira implica que:

- Como $S > 0$ para todas as substâncias, segue-se que G sempre *diminui* com a elevação da temperatura (a uma pressão e composição constantes).
- Como $(\partial G/\partial T)_p$ fica mais negativo quando S aumenta, G diminui mais acentuadamente quando a entropia do sistema é grande.

Portanto, a energia de Gibbs de uma substância em fase gasosa, que tem entropia molar grande, é mais sensível à temperatura do que a energia de Gibbs da fase líquida ou da fase sólida (Fig. 3.20). Semelhantemente, a segunda relação implica que:

- Como $V > 0$ para todas as substâncias, G sempre *aumenta* quando a pressão do sistema aumenta (a uma temperatura e composição constantes).
- Como $(\partial G/\partial p)_T$ aumenta com V, G é mais sensível à pressão quando o volume do sistema é grande.

Como o volume molar na fase gasosa de uma substância é maior do que nas suas fases condensadas (na fase líquida ou na fase sólida), a energia de Gibbs molar de um gás é mais sensível à pressão do que a energia de Gibbs molar das suas fases líquida e sólida (Fig. 3.21).

Fig. 3.19 A variação da energia de Gibbs de um sistema (a) com a temperatura a pressão constante e (b) com a pressão a temperatura constante. O coeficiente angular, no caso da primeira variação, é igual ao negativo da entropia e, no caso da segunda variação, é igual ao volume.

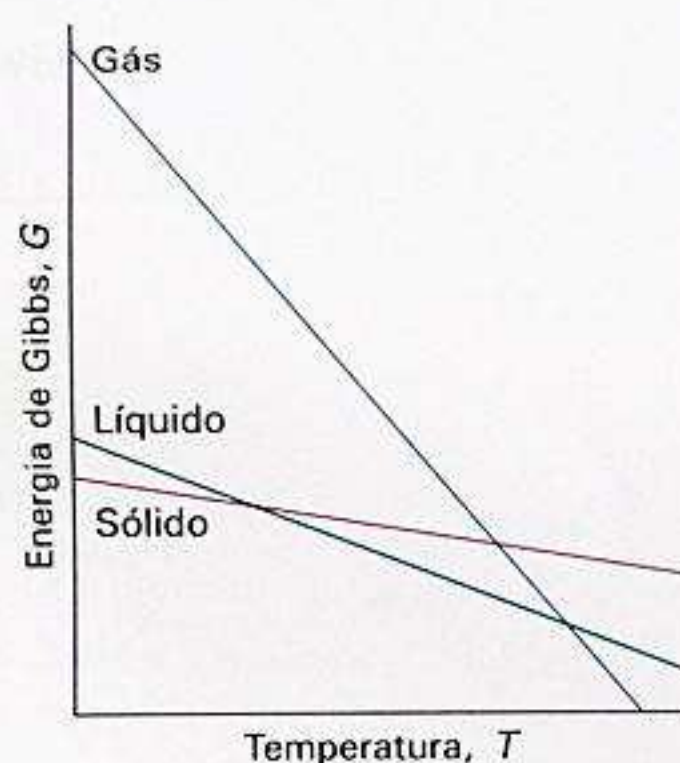



Fig. 3.20 A variação da energia de Gibbs com a temperatura é determinada pela entropia. Como a entropia da fase gasosa de uma substância é maior que a da fase líquida, e a da fase sólida é a menor das três, a energia de Gibbs se altera mais acentuadamente na fase gasosa, depois na fase líquida, e em grau menos elevado de todos na fase sólida.

(b) A variação da energia de Gibbs com a temperatura

Como já destacamos na introdução, uma vez que a composição de um sistema em equilíbrio depende da energia de Gibbs, para discutir a variação desta composição com a temperatura é necessário saber como G varia com a temperatura.

A primeira relação na Eq. 3.53, $(\partial G/\partial T)_p = -S$, é o ponto de partida para deduzirmos uma relação apropriada. Embora ela dê a variação de G em termos de entropia, pode também ser modificada para envolver a entalpia, usando a definição de G para escrever $S = (H - G)/T$. Então

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{G-H}{T} \qquad (3.54)$$

Veremos, mais adiante, que a constante de equilíbrio de uma reação química está relacionada diretamente a G/T e não apenas ao próprio G,[8] e é mais fácil demonstrar a partir da última equação (veja a *Justificativa* a seguir), que

$$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2} \qquad \text{Equação de Gibbs-Helmholtz} \qquad (3.55)$$

Esta é a **equação de Gibbs-Helmholtz**. Ela nos mostra que, se a entalpia de um sistema for conhecida, a dependência entre G/T e a temperatura também será conhecida.

Justificativa 3.5 *A equação de Gibbs-Helmholtz*

Inicialmente, observamos que

$$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p + G\frac{d(1/T)}{dT} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T^2} = \frac{1}{T}\left\{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T}\right\}$$

Então usamos a Eq. 3.54 na forma

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T} = \frac{G-H}{T} - \frac{G}{T} = -\frac{H}{T}$$

Quando substituímos esta expressão na anterior, obtemos a Eq. 3.55.

[8] Na Seção 6.2b, deduziremos que a constante de equilíbrio de uma reação está relacionada à energia livre padrão da reação por $\Delta_r G^\circ/T = -R \ln K$.

A equação de Gibbs-Helmholtz tem maior utilidade quando aplicada a variações a pressão constante, entre as quais mudanças de estado físico e também reações químicas. Então, como $\Delta G = G_f - G_i$ para a variação da energia de Gibbs entre o estado inicial e o final, e como a equação se aplica a G_f e também a G_i, temos

$$\left(\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \qquad (3.56)$$

Esta equação mostra que, se a variação de entalpia de um sistema que está sofrendo uma transformação é conhecida, então também é conhecido como a variação da energia de Gibbs do sistema muda com a temperatura. Como veremos, esta é uma informação crucial na química.

(c) A variação da energia de Gibbs com a pressão

Para determinar a energia de Gibbs numa pressão em termos do seu valor em outra pressão, a uma temperatura constante, basta fazer $dT = 0$ na Eq. 3.52, que dá $dG = Vdp$, e depois integrar:

$$G(p_f) = G(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} V dp \qquad (3.57a)$$

Para grandezas molares,

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} V_m \, dp \qquad (3.57b)$$

Esta expressão se aplica a qualquer fase da matéria, mas para calculá-la é necessário saber como o volume molar, V_m, depende da pressão.

A variação do volume molar de uma fase condensada com a pressão é muito pequena (Fig. 3.22). Logo, podemos admitir que V_m seja constante e, consequentemente, podemos retirá-lo para fora da integral:

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + V_m \int_{p_i}^{p_f} dp = G_m(p_i) + (p_f - p_i)V_m \qquad (3.58)$$

Exercício proposto 3.12 Calcule a variação de G_m para o gelo a -10°C, com massa específica igual a 917 kg m^{-3}, quando a pressão aumenta de 1,0 bar até 2,0 bar. [+2,0 J mol^{-1}]

Nas condições normais de laboratório, $(p_f - p_i)V_m$ é muito pequeno e pode ser desprezado. Logo, é possível, normalmente, admitir que as energias de Gibbs dos sólidos e líquidos sejam independentes da pressão. Entretanto, se nós estamos interessados em problemas geofísicos, então, em virtude de as pressões no interior da Terra serem muito grandes, não podemos ignorar os efeitos da pressão sobre a energia de Gibbs. Se as pressões são muito grandes e provocam modificações significativas de volume no intervalo de integração, é preciso utilizar a expressão completa, a Eq. 3.57.

• Uma breve ilustração

Suponhamos que numa certa transição de fase de um sólido se tenha $\Delta_{trs}V = +1{,}0$ cm^3 mol^{-1}, independente da pressão. Então, para uma elevação até 3,0 Mbar ($3{,}0 \times 10^{11}$ Pa) de pressão, a partir de 1,0 bar ($1{,}0 \times 10^5$ Pa), a variação da energia de Gibbs da transição será, em relação a $\Delta_{trs}G$ (1 bar),

$$\begin{aligned}\Delta_{trs}G(3\text{ Mbar}) &= \Delta_{trs}G(1\text{ bar}) + (1{,}0 \times 10^{-6}\text{ m}^3\text{ mol}^{-1}) \times (3{,}0 \times 10^{11}\text{ Pa} - 1{,}0 \times 10^5\text{ Pa}) \\ &= \Delta_{trs}G(1\text{ bar}) + 3{,}0 \times 10^2\text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

onde se considerou 1 Pa m^3 = 1 J. •

Os volumes molares dos gases são grandes; assim, a energia de Gibbs depende sensivelmente da pressão. Além disso, como os volumes também variam significativamen-

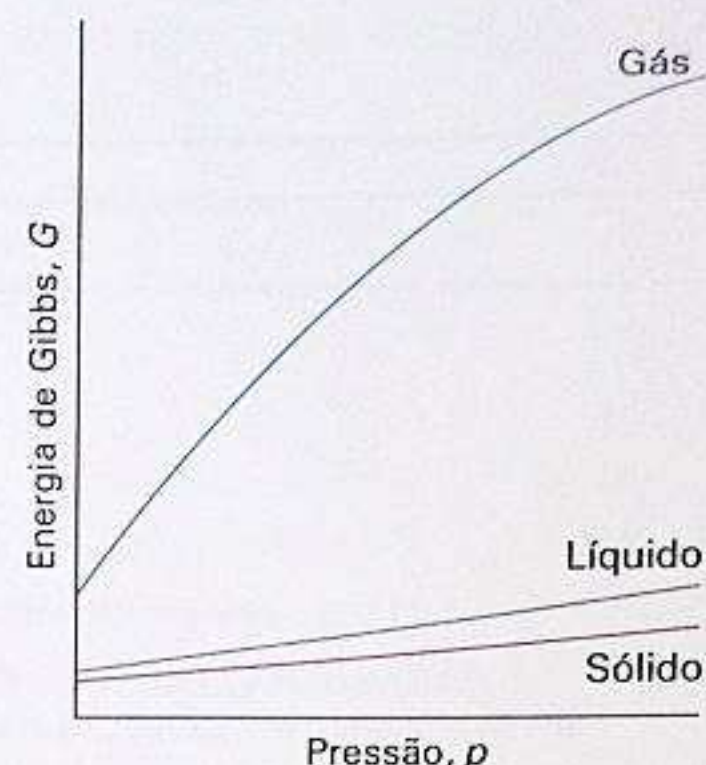



Fig. 3.21 A variação da energia de Gibbs com a pressão é determinada pelo volume da amostra. Como o volume da fase gasosa de uma substância é maior do que o da mesma quantidade da substância na fase líquida, e como o volume da fase sólida é o menor dos três volumes (para a maioria das substâncias), a variação da energia de Gibbs da fase gasosa é mais acentuada do que a da fase líquida, que é pouco mais acentuada que a da fase sólida. Como os volumes das fases sólida e líquida são semelhantes, as respectivas energias de Gibbs variam pouco e analogamente quando a pressão varia.

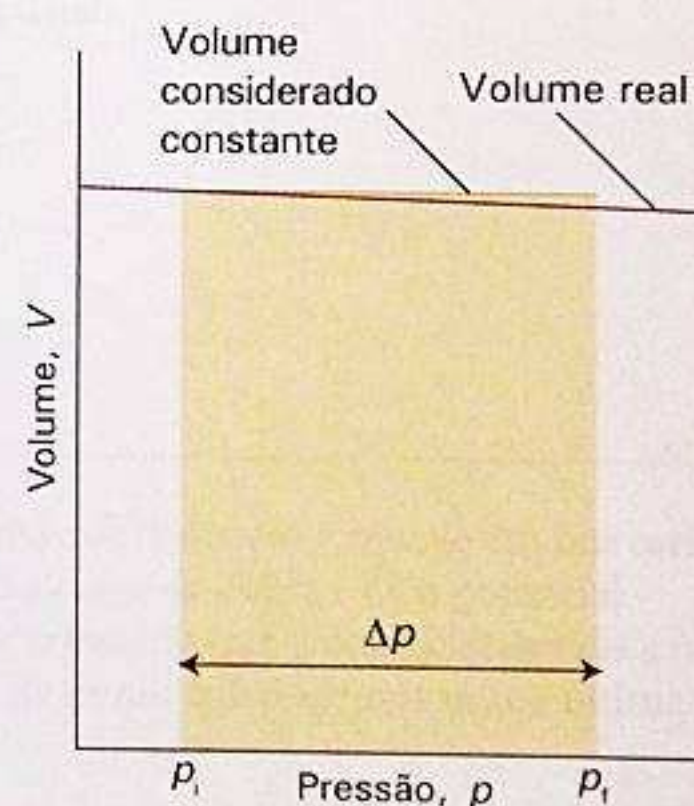



Fig. 3.22 A diferença entre a energia de Gibbs de um sólido ou de um líquido em duas pressões é igual à área retangular assinalada. Admitimos, na figura, que a variação do volume com a pressão é desprezível.

te com a pressão, não podemos tratá-los como se fossem constantes na integral da Eq. 3.57b (Fig. 3.23). Para um gás perfeito, substituindo $V_m = RT/p$ na integral, encontra-se

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + RT\int_{p_i}^{p_f} \frac{1}{p}dp = G_m(p_i) + RT\ln\frac{p_f}{p_i} \quad (3.59)°$$

Esta expressão mostra que, quando a pressão aumenta de dez vezes à temperatura ambiente, a energia de Gibbs molar aumenta de $RT \ln 10 \approx 6$ kJ mol^{-1}. Segue-se, desta equação, que, se fizermos $p_i = p^{\circ}$ (a pressão-padrão de 1 bar), então a energia de Gibbs de um gás perfeito, em uma pressão p (fazendo $p_f = p$), está relacionada com o seu valor-padrão por

$$G_m(p) = G_m^{\circ} + RT\ln\frac{p}{p^{\circ}} \quad (3.60)°$$

A energia de Gibbs molar de um gás perfeito

Exercício proposto 3.13 Calcule a variação da energia de Gibbs molar do vapor d'água (considerado como um gás perfeito) quando a pressão aumenta isotermicamente de 1,0 bar até 2,0 bar, a 298 K. Observe que, enquanto a variação da energia de Gibbs molar para uma fase condensada (Exercício proposto 3.12) é de alguns poucos joules, a resposta que você deve obter para um gás é da ordem de quilojoules por mol. [+1,7 kJ mol^{-1}]

A dependência logarítmica da energia de Gibbs molar em relação à pressão prevista pela Eq. 3.60 está ilustrada na Fig. 3.24. Esta expressão muito importante, cujas consequências serão desdobradas nos capítulos seguintes, se aplica aos gases perfeitos (o que normalmente é uma aproximação suficientemente boa). A *Informação adicional 3.2* descreve como levar em conta as imperfeições dos gases.

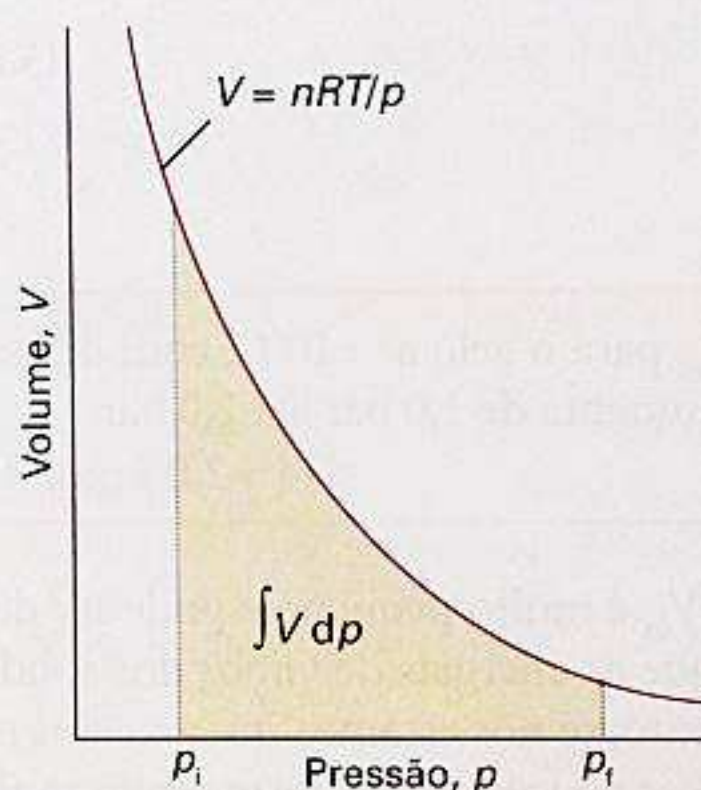



Fig. 3.23 A diferença entre as energias de Gibbs de um gás perfeito em duas pressões é dada pela área subtendida pela isoterma do gás perfeito.

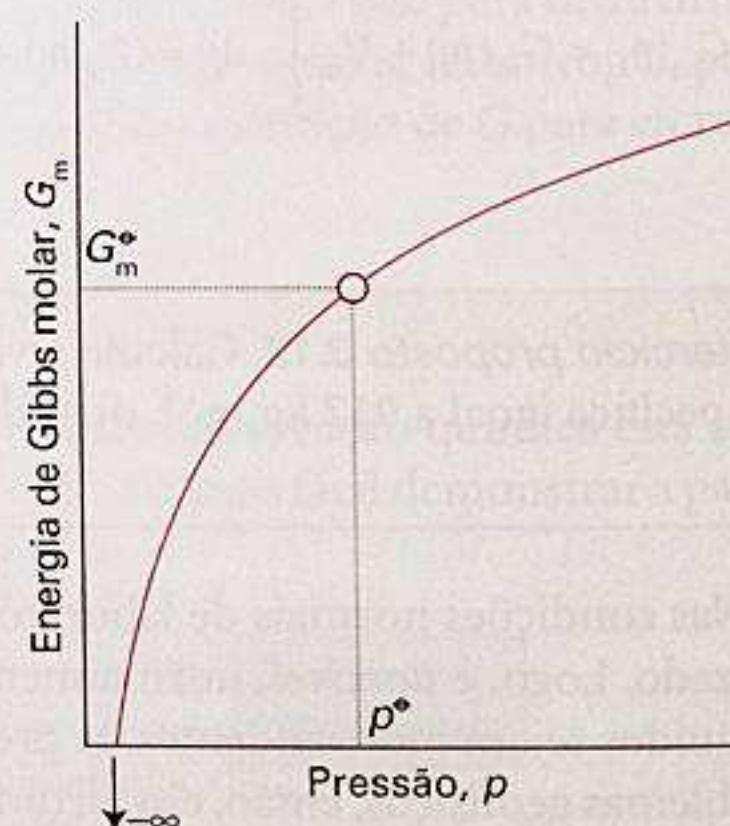



Fig. 3.24 A energia de Gibbs molar de um gás perfeito varia com ln p, e o estado-padrão é alcançado na pressão p°. Observe que, quando $p \to 0$, a energia de Gibbs molar tende para menos infinito.

InterAtividade Mostre como a primeira derivada de G, $(\partial G/\partial p)_T$, varia com a pressão, e faça um gráfico da expressão resultante em um intervalo de pressão. Qual é o significado físico de $(\partial G/\partial p)_T$?

Lista das equações importantes

Propriedade	Equação	Comentário
Entropia termodinâmica	$dS = dq_{rev}/T$	Definição
Fórmula de Boltzmann	$S = k \ln W$	Definição
Desigualdade de Clausius	$dS \geq dq/T$	
Entropia de expansão isotérmica	$\Delta S = nR \ln(V_f/V_i)$	Gás perfeito
Entropia de transição	$\Delta_{trs}S = \Delta_{trs}H/T_{trs}$	Na temperatura da transição
Variação da entropia em relação à temperatura	$S(T_f) = S(T_i) + C \ln(T_f/T_i)$	A capacidade calorífica, *C*, é independente da temperatura, e não ocorrem transições de fase
Entropia de reação	$\Delta_r S^{\ominus} = \sum_{\text{Produtos}} \nu S_m^{\ominus} - \sum_{\text{Reagentes}} \nu S_m^{\ominus}$	
Energia de Helmholtz	$A = U - TS$	Definição
Energia de Gibbs	$G = H - TS$	Definição
Trabalho máximo	$w_{max} = \Delta A$	
Trabalho máximo diferente do de expansão	$w_{e,máx} = \Delta G$	*p* e *T* constantes
Critérios de espontaneidade	(a) $dS_{U,V} \geq 0$ e $dU_{S,V} \leq 0$, ou (b) $dA_{T,V} \leq 0$ e $dG_{T,p} \leq 0$	
Energia de Gibbs de reação	$\Delta_r G^{\ominus} = \sum_{\text{Produtos}} \nu \Delta_f G^{\ominus} - \sum_{\text{Reagentes}} \nu \Delta_f G^{\ominus}$	
Equação fundamental	$dU = TdS - pdV$	
Equação fundamental da termodinâmica química	$dG = Vdp - SdT$ $(\partial G/\partial p)T = V$ e $(\partial G/\partial T)p = -S$	
Equação de Gibbs-Helmholtz	$(\partial(G/T)/\partial T)p = -H/T^2$	
	$G_m(p_f) = G_m(p_i) + V_m\Delta p$	Substância incompressível
	$G(p_f) = G(p_i) + nRT \ln(p_f/p_i)$	Gás perfeito

→ Para uma listagem das relações entre as equações principais, veja a **Seção de Diagramas da Seção de Informações Gerais**.

Informação adicional

Informação adicional 3.1 *A equação de Born*

A estratégia do cálculo é a identificação entre a energia de Gibbs de solvatação e o trabalho de transferência de um íon do vácuo para o solvente. Este trabalho é calculado pela diferença entre o trabalho de carregar o íon quando ele está na solução e o trabalho de carregar o mesmo íon quando ele está no vácuo.

A interação coulombiana entre duas cargas Q_1 e Q_2, separadas pela distância *r*, é descrita pela *energia potencial coulombiana*:

$$V = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\varepsilon r}$$

em que ε é a permissividade do meio. A permissividade do vácuo é $\varepsilon_0 = 8{,}854 \times 10^{-12}\ \mathrm{J^{-1}\ C^2\ m^{-1}}$. A permissividade relativa (antigamente chamada de "constante dielétrica") de uma substância é definida como $\varepsilon_r = \varepsilon/\varepsilon_0$. Íons não interagem tão fortemente em um solvente com alta permissividade relativa (tal como a água, $\varepsilon_r = 80$ a 293 K) como eles fazem em um solvente com baixa permissividade relativa (tal como o etanol, $\varepsilon_r = 25$ a 293 K). Veja o Capítulo 17 (vol. 2) para mais detalhes. A energia potencial de uma carga Q_1 na presença de uma carga Q_2 pode ser expressa em termos do *potencial coulombiano*, ϕ:

$$V = Q_1\phi \qquad \phi = \frac{Q_2}{4\pi\varepsilon r}$$

Modelamos um íon como uma esfera de raio r_i imerso em um meio de permissividade ε. Quando a carga da esfera é *Q*, o potencial elétrico, ϕ, na sua superfície é o mesmo que o potencial devido a uma carga pontual no seu centro, de modo que podemos usar a última expressão e escrever

$$\phi = \frac{Q}{4\pi\varepsilon r_i}$$

O trabalho para trazer uma carga d*Q* para a esfera é igual a ϕ d*Q*. Desta forma, o trabalho total para carregar a esfera de 0 até $z_i e$ é

$$w = \int_0^{z_i e} \phi \mathrm{d}Q = \frac{1}{4\pi\varepsilon r_i}\int_0^{z_i e} Q\mathrm{d}Q = \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\varepsilon r_i}$$

Este trabalho elétrico de carregamento da esfera multiplicado pelo número de Avogadro é a energia de Gibbs molar do carregamento dos íons.

O trabalho de carregamento do íon no vácuo é obtido fazendo-se $\varepsilon = \varepsilon_0$, que é a permissividade do vácuo. O valor correspondente ao carregamento do íon no meio é obtido usando-se $\varepsilon = \varepsilon_r\varepsilon_0$, em que ε_r é a permissividade relativa do meio. Segue-se então que a variação da energia de Gibbs molar que acompanha a transferência de íons

do vácuo para o solvente é dada pela diferença entre essas duas quantidades:

$$\Delta_{\text{solv}}G^{\ominus} = \frac{z_i^2e^2N_A}{8\pi\varepsilon r_i} - \frac{z_i^2e^2N_A}{8\pi\varepsilon_0 r_i} = \frac{z_i^2e^2N_A}{8\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 r_i} - \frac{z_i^2e^2N_A}{8\pi\varepsilon_0 r_i} = -\frac{z_i^2e^2N_A}{8\pi\varepsilon_0 r_i}\left(1-\frac{1}{\varepsilon_r}\right)$$

que é a Eq. 3.45.

Informação adicional 3.2 *Gases reais; a fugacidade*

Em muitas ocasiões no desenvolvimento da físico-química, é preciso passar da análise de sistemas idealizados para a análise de sistemas reais. É desejável, muitas vezes, preservar as formas das expressões que foram deduzidas para os sistemas ideais. Desta maneira, talvez seja possível exprimir, com simplicidade, os desvios em relação ao comportamento ideal. Por exemplo, a dependência da energia de Gibbs molar em relação à pressão para um gás real pode ser parecida com aquela que é mostrada na Fig. 3.25. Para adaptar a Eq. 3.60 a esses casos, substituímos a pressão real, p, por uma pressão efetiva, chamada de **fugacidade**,[9] f, e escrevemos

$$G_m = G_m^{\ominus} + RT\ln\frac{f}{p^{\ominus}} \qquad [3.61]$$

A fugacidade, uma função da pressão e da temperatura, é definida de modo que a relação anterior é exatamente verdadeira. Embora expressões termodinâmicas em termos de fugacidades deduzidas desta expressão sejam exatas, elas são úteis somente se nós soubermos como exprimir as fugacidades em termos das pressões reais. Para desenvolver esta relação, escrevemos a fugacidade como

$$f = \phi p \qquad [3.62]$$

em que ϕ é o **coeficiente de fugacidade**, adimensional, que em geral depende da temperatura, da pressão e da natureza do gás.

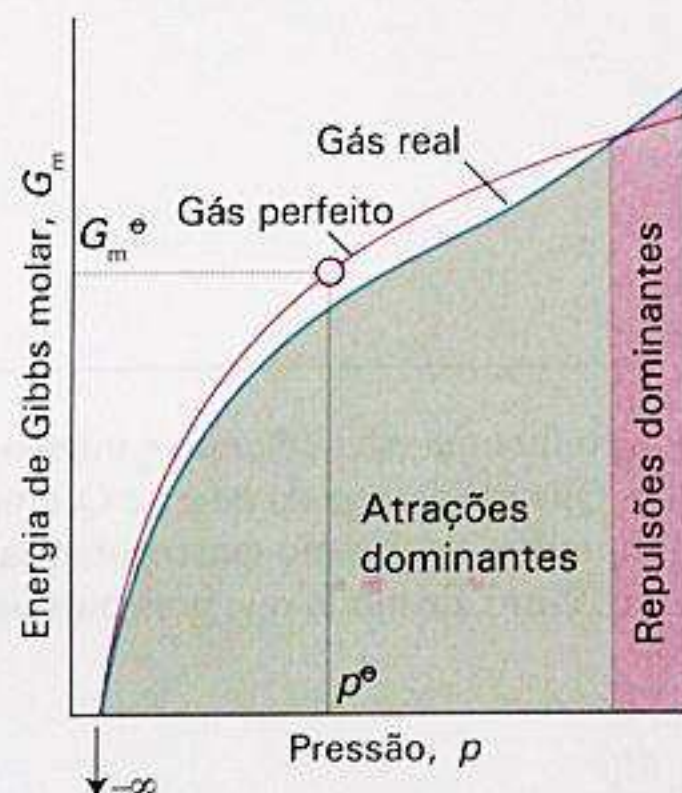



Fig. 3.25 A energia de Gibbs molar de um gás real. Quando $p \to 0$, a energia de Gibbs molar coincide com a do gás perfeito (que está representado pela curva mais escura). Quando as forças atrativas são dominantes no gás (em pressões intermediárias), a energia de Gibbs molar do gás real é menor do que a do gás perfeito, e as moléculas têm menor "tendência de escapar" umas das outras. Em pressões elevadas, quando as forças repulsivas são dominantes, a energia de Gibbs molar do gás real é maior do que a do gás perfeito. A tendência de as moléculas "escaparem" umas das outras aumenta.

[9] O nome "fugacidade" vem do latim e indica a "tendência a escapar". A fugacidade tem as mesmas dimensões que a pressão.

A Eq. 3.57b é verdadeira para qualquer gás, seja real ou perfeito. Expressando-a em termos da fugacidade, usando a Eq. 3.61, obtemos

$$\int_{p'}^{p} V_m\,dp = G_m(p) - G_m(p') = \left\{G_m^{\ominus} + RT\ln\frac{f}{p^{\ominus}}\right\} - \left\{G_m^{\ominus} + RT\ln\frac{f'}{p^{\ominus}}\right\}$$

Nesta expressão, f é a fugacidade quando a pressão é p, e f' é a fugacidade quando a pressão é p'. Se o gás fosse perfeito, escreveríamos

$$\int_{p'}^{p} V_{\text{perfeito,m}}\,dp = RT\int_{p'}^{p}\frac{1}{p}\,dp = RT\ln\frac{p}{p'}$$

A diferença entre as duas equações é

$$\int_{p'}^{p}(V_m - V_{\text{perfeito,m}})\,dp = RT\left(\ln\frac{f}{f'} - \ln\frac{p}{p'}\right) = RT\ln\left(\frac{(f/f')}{(p/p')}\right)$$

que pode ser rearranjada em

$$\ln\left(\frac{f}{p}\times\frac{p'}{f'}\right) = \frac{1}{RT}\int_{p'}^{p}(V_m - V_{\text{perfeito,m}})\,dp$$

Quando $p' \to 0$, o gás se comporta idealmente e f' torna-se igual à pressão, p'. Portanto, $f'/p' \to 1$ quando $p' \to 0$. Se nós tomarmos este limite, o que significa fazer $f'/p' = 1$ na esquerda e $p' = 0$ na direita, a última equação ficará

$$\ln\frac{f}{p} = \frac{1}{RT}\int_{0}^{p}(V_m - V_{\text{perfeito,m}})\,dp$$

Então, com $\phi = f/p$,

$$\ln\phi = \frac{1}{RT}\int_{0}^{p}(V_m - V_{\text{perfeito,m}})\,dp$$

Para um gás perfeito, $V_{\text{perfeito,m}} = RT/p$. Para um gás real, $V_m = RTZ/p$, onde Z é o fator de compressibilidade do gás (Seção 1.3a). Com estas duas substituições, obtemos

$$\ln\phi = \int_{0}^{p}\frac{Z-1}{p}\,dp \qquad (3.63)$$

Desde que conheçamos como Z varia com a pressão até a pressão de interesse, esta expressão nos permite determinar o coeficiente de fugacidade e, logo, através da Eq. 3.62, relacionar a fugacidade com a pressão do gás.

Nós vimos na Fig. 1.14 que, até pressões moderadas, $Z < 1$ para a maioria dos gases e que, em pressões mais elevadas, $Z > 1$. Se Z é menor do que 1 sobre todo o intervalo de integração, o integrando da Eq. 3.63 é negativo e $\phi < 1$. Isto implica que $f < p$ (as moléculas tendem a se manter agrupadas) e que a energia de Gibbs molar do gás é menor do que a do gás perfeito. Em pressões mais elevadas, o intervalo em que $Z > 1$ pode predominar sobre aquele em que $Z < 1$. A integral é então positiva, $\phi > 1$ e $f > p$ (as interações repulsivas são dominantes e tendem a afastar as moléculas umas das outras). A energia de Gibbs molar, nessas circunstâncias, é maior do que a de um gás perfeito na mesma pressão.

A Fig. 3.26, que foi calculada usando-se a equação de van der Waals completa, mostra como o coeficiente de fugacidade varia com a pressão em termos das variáveis reduzidas (Seção 1.4). Como a Tabela 1.5 nos proporciona as constantes críticas, os gráficos podem ser usados para estimativas da fugacidade de muitos gases. A Tabela 3.6 dá os valores da fugacidade do nitrogênio.

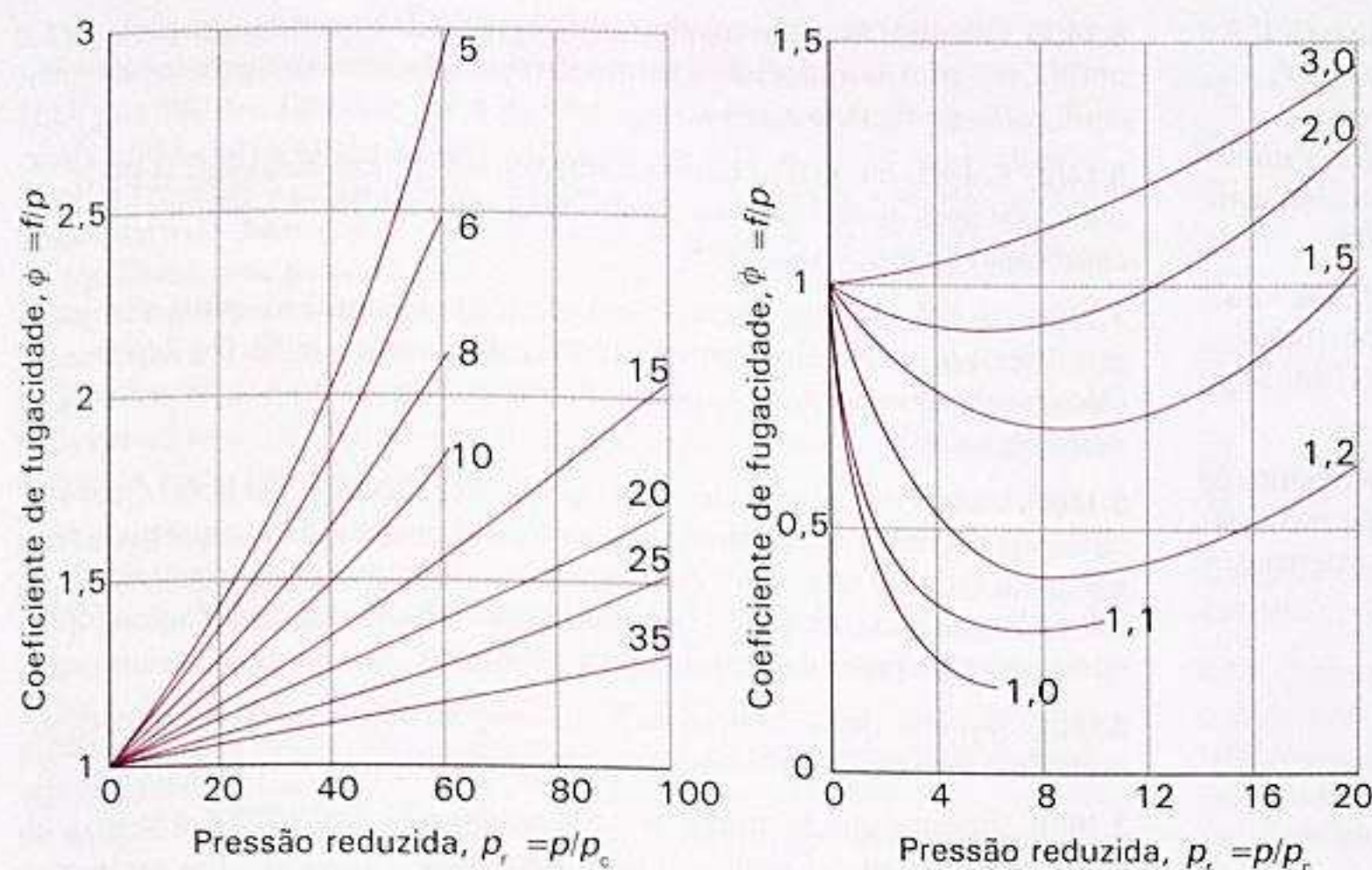



Fig. 3.26 Coeficiente de fugacidade de um gás de van der Waals em função das coordenadas do gás. As curvas (isotermas) estão identificadas pela temperatura reduzida, $T_r = T/T_c$.

InterAtividade Calcule o coeficiente de fugacidade como uma função do volume reduzido de um gás de van der Waals e faça o gráfico do resultado para algumas temperaturas reduzidas no intervalo $0{,}8 \leq V_r \leq 3$.

Tabela 3.6* A fugacidade do nitrogênio a 273 K

p/atm	f/atm
1	0,999 55
10	9,9560
100	97,03
1000	1839

*Outros valores podem ser vistos na *Seção de dados*.

Questões teóricas

3.1 A evolução da vida necessita da organização de um número muito grande de moléculas para a formação das células biológicas. A formação dos organismos vivos viola a Segunda Lei da termodinâmica? Dê uma resposta clara e apresente argumentos detalhados para justificá-la.

3.2 Você recebeu uma proposta de uma pessoa, que se dizia um inventor, e que estava procurando investidores para o desenvolvimento da sua última ideia: um dispositivo que usa o calor extraído do solo por uma bomba de calor para transformar água em vapor, sendo este usado para aquecer uma casa e para gerar a energia que faz funcionar a bomba de calor. Esta proposta é, potencialmente, muito lucrativa, pois depois de uma extração inicial de energia do solo, nenhum combustível fóssil seria necessário para fazer com que o dispositivo funcionasse indefinidamente. Você investiria nesta ideia? Dê uma resposta clara e apresente argumentos detalhados para justificá-la.

3.3 As expressões a seguir foram usadas para estabelecer critérios para uma transformação espontânea: $\Delta S_{tot} > 0$, $dS_{U,V} > 0$, $dU_{S,V} < 0$, $dA_{T,V} < 0$ e $dG_{T,p} < 0$. Discuta a origem, o significado e a aplicabilidade de cada um dos critérios.

3.4 As expressões a seguir foram usadas para estabelecer critérios para a reversibilidade: $dA_{T,V} < 0$ e $dG_{T,p} < 0$. Discuta a origem, o significado e a aplicabilidade de cada um dos critérios.

3.5 Discuta a interpretação física de qualquer uma das relações de Maxwell.

3.6 Para um gás de van der Waals, discuta a dependência de π_T em termos do significado dos parâmetros *a* e *b*.

3.7 Sugira uma interpretação física da dependência da energia de Gibbs em relação à pressão.

3.8 Sugira uma interpretação física da dependência da energia de Gibbs em relação à temperatura.

Exercícios

Considere que todos os gases mencionados são perfeitos e que os dados valem 298,15 K, a menos de observações em contrário.

3.1(a) Calcule a variação de entropia quando 25 kJ de energia, na forma de calor, se transferem reversível e isotermicamente para um grande bloco de ferro a (a) 0°C e (b) 100°C.

3.1(b) Calcule a variação de entropia quando 50 kJ de energia, na forma de calor, se transferem reversível e isotermicamente para um grande bloco de cobre a (a) 0°C e (b) 70°C.

3.2(a) Calcule a entropia molar de uma amostra de neônio, mantida a volume constante, a 500 K, sabendo que ela é igual a 146,22 J K^{-1} mol^{-1} a 298 K.

3.2(b) Calcule a entropia molar de uma amostra de argônio, mantida a volume constante, a 250 K, sabendo que ela é igual a 154,84 J K^{-1} mol^{-1} a 298 K.

3.3(a) Calcule ΔS (para o sistema) quando 3,00 mol de um gás perfeito monoatômico, com $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$, passam do estado a 25°C e 1,00 atm para o estado a 125°C e 5,00 atm. Como se explica o sinal de ΔS?

3.3(b) Calcule ΔS (para o sistema) quando 2,00 mol de um gás perfeito diatômico, com $C_{p,m} = \frac{7}{2}R$, passam do estado a 25°C e 1,50 atm para o estado a 135°C e 7,00 atm. Como se explica o sinal de ΔS?

3.4(a) Uma amostra de 3,00 mol de um gás perfeito diatômico, a 200 K, é comprimida reversível e adiabaticamente até a sua temperatura chegar a 250 K. Dado que $C_{V,m}$ = 27,5 J K^{-1} mol^{-1}, calcule q, w, ΔU, ΔH e ΔS.

3.4(b) Uma amostra de 2,00 mol de um gás perfeito diatômico, a 250 K, é comprimida reversível e adiabaticamente até a sua temperatura atingir a 300 K. Dado que $C_{V,m}$ = 27,5 J K^{-1} mol^{-1}, calcule q, w, ΔU, ΔH e ΔS.

3.5(a) Calcule ΔH e ΔS_{tot} quando dois blocos de cobre, cada um com 10,0 kg de massa, um a 100°C e outro a 0°C, são colocados em contato térmico, num vaso isolado. O calor específico do cobre é 0,385 J K^{-1} g^{-1} e aproximadamente constante no intervalo de temperatura considerado.

3.5(b) Calcule ΔH e ΔS_{tot} quando dois blocos de ferro, cada qual com 1,0 kg de massa, um a 200°C e outro a 25°C, são colocados em contato térmico, num vaso isolado. O calor específico do ferro é 0,449 J K^{-1} g^{-1} e aproximadamente constante no intervalo de temperatura considerado.

3.6(a) Um sistema constituído por 2,0 mol de CO_2(g), inicialmente a 25°C e 10 atm, é confinado num cilindro de seção reta uniforme de 10,0 cm^2, provido de um pistão móvel. O gás se expande adiabaticamente contra a pressão externa de 1,0 atm, até que o pistão tenha se deslocado 20 cm. Vamos admitir que o dióxido de carbono tenha comportamento de gás perfeito, com $C_{V,m}$ = 28,8 J K^{-1} mol^{-1}. Calcule (a) q, (b) w, (c) ΔU, (d) ΔT e (e) ΔS.

3.6(b) Um sistema constituído por 1,5 mol de $CO_2(g)$, inicialmente a 15°C e 9,0 atm, é confinado num cilindro de seção reta uniforme de 100,0 cm^2, provido de um pistão móvel. O gás se expande adiabaticamente contra a pressão externa de 1,5 atm até que o pistão tenha se deslocado 15 cm. Vamos admitir que o dióxido de carbono tenha comportamento de gás perfeito, com $C_{V,m}$ = 28,8 J K^{-1} mol^{-1}. Calcule (a) q, (b) w, (c) ΔU, (d) ΔT e (e) ΔS.

3.7(a) A entalpia de vaporização do clorofórmio ($CHCl_3$) é 29,4 kJ mol^{-1} no ponto de ebulição normal a 334,88 K. Calcule (a) a entropia de vaporização do clorofórmio nesta temperatura e (b) a variação de entropia nas vizinhanças do sistema.

3.7(b) A entalpia de vaporização do metanol é 35,27 kJ mol^{-1} no seu ponto de ebulição normal de 64,1°C. Calcule (a) a entropia de vaporização do metanol nesta temperatura e (b) a variação de entropia nas vizinhanças do sistema.

3.8(a) Calcule a entropia-padrão das seguintes reações, a 298 K:

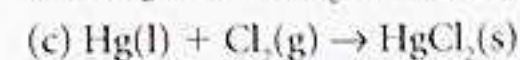
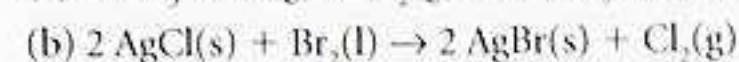
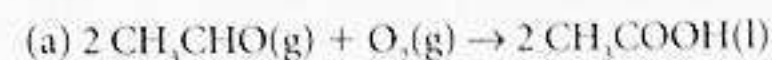
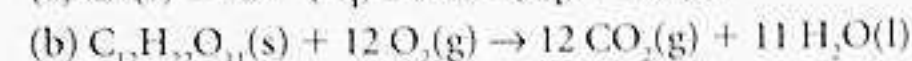
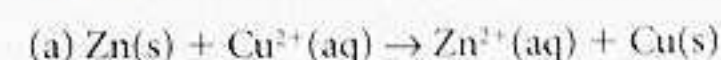
(a) $2\,CH_3CHO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,CH_3COOH(l)$

(b) $2\,AgCl(s) + Br_2(l) \rightarrow 2\,AgBr(s) + Cl_2(g)$

(c) $Hg(l) + Cl_2(g) \rightarrow HgCl_2(s)$

3.8(b) Calcule a entropia-padrão das seguintes reações, a 298 K:

(a) $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$

(b) $C_{12}H_{22}O_{11}(s) + 12\,O_2(g) \rightarrow 12\,CO_2(g) + 11\,H_2O(l)$

3.9(a) Com as entropias das reações calculadas no Exercício 3.8a e com as entalpias das mesmas reações, calcule as energias de Gibbs padrão das reações, a 298 K.

3.9(b) Com as entropias das reações calculadas no Exercício 3.8b e com as entalpias das mesmas reações, calcule as energias de Gibbs padrão das reações a 298 K.

3.10(a) Com as energias de Gibbs padrão de formação, calcule as energias de Gibbs padrão das reações do Exercício 3.8a, a 298 K.

3.10(b) Com as energias de Gibbs padrão de formação, calcule as energias de Gibbs padrão das reações do Exercício 3.8b, a 298 K.

3.11(a) Calcule a energia de Gibbs padrão da reação $4\,HCl(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,Cl_2(g) + 2\,H_2O(l)$, a 298 K, a partir das entropias-padrão e das entalpias-padrão de formação dadas na *Seção de dados*.

3.11(b) Calcule a energia de Gibbs padrão da reação $CO(g) + CH_3OH(l) \rightarrow CH_3COOH(l)$, a 298 K, a partir das entropias-padrão e das entalpias-padrão de formação dadas na *Seção de dados*.

3.12(a) A entalpia-padrão de combustão do fenol sólido (C_6H_5OH) é −3054 kJ mol^{-1} a 298 K, e a sua entropia molar padrão é 144,0 J K^{-1} mol^{-1}. Calcule a energia de Gibbs padrão de formação do fenol a 298 K.

3.12(b) A entalpia-padrão de combustão da ureia sólida ($CO(NH_2)_2$) é −632 kJ mol^{-1}, a 298 K, e a sua entropia molar padrão é 104,60 J K^{-1} mol^{-1} a 298 K. Calcule a energia de Gibbs padrão de formação da ureia a 298 K.

3.13(a) Calcule as variações de entropia do sistema e das suas vizinhanças e a variação total de entropia, quando uma amostra de 14 g de nitrogênio gasoso, a 298 K e 1,00 bar, duplica o seu volume (a) numa expansão isotérmica reversível, (b) numa expansão isotérmica irreversível contra a pressão externa $p_{ex} = 0$ e (c) numa expansão adiabática reversível.

3.13(b) Calcule as variações de entropia do sistema e das suas vizinhanças e a variação total de entropia, quando uma amostra de 21 g de argônio gasoso, a 298 K e 1,50 bar, passa do volume de 1,20 dm^3 para o de 4,60 dm^3 (a) numa expansão isotérmica reversível, (b) numa expansão isotérmica irreversível contra $p_{ex} = 0$ e (c) numa expansão adiabática reversível.

3.14(a) Calcule o trabalho máximo, diferente do de expansão, que pode ser obtido, por mol, numa célula a combustível em que a reação química é a combustão do metano a 298 K.

3.14(b) Calcule o trabalho máximo, diferente do de expansão, que se pode obter, por mol, numa célula de combustível em que a reação química é a combustão do propano a 298 K.

3.15(a) (a) Calcule a eficiência do ciclo de Carnot de uma máquina térmica primitiva que opera com o vapor a 100°C e descarrega a 60°C. (b) Repita o cálculo para uma turbina a vapor moderna que opera com o vapor a 300°C e descarrega a 80°C.

3.15(b) Uma certa máquina térmica opera entre 1000 K e 500 K. (a) Qual a eficiência máxima da máquina? (b) Calcule o trabalho máximo que pode ser feito para cada 1,0 kJ de calor cedido pela fonte quente. (c) Que quantidade de calor é lançada no sumidouro frio, para cada 1,0 kJ de calor cedido pela fonte quente, se a operação da máquina for reversível?

3.16(a) Suponha que 3,0 mmol de $N_2(g)$ ocupem 36 cm^3 a 300 K e que se expandam a 60 cm^3. Calcule ΔG para o processo.

3.16(b) Suponha que 2,5 mmol de Ar(g) ocupem 72 dm^3 a 298 K e se expandam a 100 dm^3. Calcule ΔG para o processo.

3.17(a) A variação da energia de Gibbs, num processo a pressão constante, ajusta-se à expressão $\Delta G/\mathrm{J} = -85{,}40 + 36{,}5(T/\mathrm{K})$. Calcule o valor de ΔS no processo.

3.17(b) A variação da energia de Gibbs, num certo processo a pressão constante, ajusta-se à expressão $\Delta G/\mathrm{J} = -73{,}1 + 42{,}8(T/\mathrm{K})$. Calcule o valor de ΔS no processo.

3.18(a) Calcule a variação da energia de Gibbs de 35 g de etanol (massa específica 0,789 g cm^{-3}) quando a pressão aumenta isotermicamente de 1 atm até 3000 atm.

3.18(b) Calcule a variação da energia de Gibbs de 25 g de metanol (massa específica 0,791 g cm^{-3}) quando a pressão aumenta isotermicamente de 100 kPa até 100 MPa. Considere $k_T = 1{,}26 \times 10^{-9}$ Pa^{-1}.

3.19(a) Calcule a variação do potencial químico (ou seja, da energia de Gibbs molar) de um gás perfeito quando a sua pressão aumenta isotermicamente de 1,8 atm até 29,5 atm, a 40°C.

3.19(b) Calcule a variação do potencial químico (ou seja, da energia de Gibbs molar) de um gás perfeito quando a sua pressão aumenta isotermicamente de 92,0 kPa até 252,0 kPa, a 50°C.

3.20(a) O coeficiente de fugacidade de um certo gás, a 200 K e 50 bar, é 0,72. Calcule a diferença entre a energia de Gibbs molar do gás e a de um gás perfeito, no mesmo estado.

3.20(b) O coeficiente de fugacidade de um certo gás, a 290 K e 2,1 MPa, é 0,68. Calcule a diferença entre a energia de Gibbs molar do gás e a de um gás perfeito, no mesmo estado.

3.21(a) Estime a variação da energia de Gibbs de 1,0 dm^3 de benzeno quando a pressão sobre o líquido aumenta de 1,0 atm até 100 atm.

3.21(b) Estime a variação da energia de Gibbs de 1,0 dm^3 de água quando a pressão sobre o líquido aumenta de 100 kPa para 300 kPa.

3.22(a) Calcule a variação da energia de Gibbs molar do hidrogênio gasoso quando a sua pressão aumenta isotermicamente, a 298 K, de 1,0 atm até 100,0 atm.

3.22(b) Calcule a variação da energia de Gibbs molar do oxigênio quando sua pressão aumenta isotermicamente, a 500 K, de 50,0 kPa até 100,0 kPa.

Problemas*

Admita que todos os gases tenham comportamento de gás perfeito e que os dados se refiram a 298 K, a menos de indicação em contrário.

Problemas numéricos

3.1 Calcule a diferença entre (a) a entropia molar da água líquida e a do gelo a −5°C e (b) a entropia molar da água líquida e a do seu vapor a 95°C e 1,00 atm. A diferença entre as capacidades caloríficas na fusão é 37,3 J K^{-1} mol^{-1} e na vaporização é −41,9 J K^{-1} mol^{-1}. Distinga claramente as variações de entropia da amostra, das vizinhanças, e a variação total e discuta a espontaneidade das transições nas duas temperaturas.

3.2 A capacidade calorífica do clorofórmio (triclorometano, $CHCl_3$) no intervalo de temperatura de 240 K a 330 K, é dada por $C_{p,m}/(\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}) = 91{,}47 + 7{,}5 \times 10^{-2}(T/\mathrm{K})$. Numa certa experiência, 1,00 mol de $CHCl_3$ é aquecido de 273 K até 300 K. Calcule a variação da entropia molar da amostra.

* Os problemas com o símbolo ‡ foram propostos por Charles Trapp, Carmen Giunta e Marshall Cady.

3.3 Um bloco de cobre, com 2,00 kg de massa ($C_{p,m}$ = 24,44 J K^{-1} mol^{-1}) e temperatura de 0°C, é colocado num vaso isolado no qual está 1,00 mol de H_2O(g), a 100°C e 1,00 atm. (a) Admitindo que todo o vapor de água seja condensado a água, qual a temperatura final do sistema, qual a quantidade de calor transferida da água para o cobre, qual a variação de entropia da água, qual a do cobre e qual a variação total de entropia? (b) Na realidade, no equilíbrio, uma parte da água fica no estado de vapor. Pela pressão de vapor da água na temperatura calculada na parte (a), e na hipótese de as capacidades caloríficas da água líquida e do vapor de água serem constantes e iguais às capacidades caloríficas nesta mesma temperatura, obtenha um valor mais aproximado da temperatura final, do calor transferido e das entropias. (*Sugestão*: Faça aproximações razoáveis.)

3.4 Imagine um gás perfeito encerrado num cilindro que é dividido em duas seções, A e B, por um pistão adiabático sem atrito. Todas as modificações em B são isotérmicas, isto é, um termostato envolve B e mantém a t emperatura constante. Cada seção contém 2,00 mol do gás. Inicialmente, $T_A = T_B$ = 300 K, $V_A = V_B$ = 2,00 dm^3. Injeta-se calor no gás da seção A e o pistão se desloca para a direita, reversivelmente, até que o volume na seção B seja de 1,00 dm^3. Calcule (a) ΔS_A e ΔS_B, (b) ΔA_A e ΔA_B, (c) ΔG_A e ΔG_B, (d) ΔS do sistema total e das suas vizinhanças. Se não for possível calcular valores numéricos, indique, pelas informações fornecidas, se devem ser positivos, negativos, nulos ou indeterminados. (Admita que $C_{V,m}$ = 20 J K^{-1} mol^{-1}.)

3.5 O fluido operante de um ciclo de Carnot é 1,00 mol de um gás perfeito monoatômico no estado inicial de 10,0 atm e 600 K. O gás se expande isotermicamente até a pressão de 1,00 atm (Etapa 1) e depois adiabaticamente até a temperatura de 300 K (Etapa 2). Esta expansão é seguida por uma compressão isotérmica (Etapa 3) e depois por uma compressão adiabática (Etapa 4) até ser atingido o estado inicial. Calcule os valores de q, w, ΔU, ΔH, ΔS, ΔS_{tot} e ΔG em cada processo e no ciclo todo. Dê os resultados no formato de uma tabela.

3.6 Uma amostra de 1,00 mol de um gás perfeito, a 27°C, se expande isotermicamente da pressão inicial de 3,00 atm até a pressão final de 1,00 atm, de duas maneiras: (a) reversivelmente e (b) contra uma pressão externa constante de 1,00 atm. Determine os valores de q, w, ΔU, ΔH, ΔS, ΔS_{viz} e ΔS_{tot} em cada processo.

3.7 A entropia molar padrão do NH_3(g) é 192,45 J K^{-1} mol^{-1} a 298 K, e a sua capacidade calorífica é dada pela Eq. 2.25, com os coeficientes que Figuram na Tabela 2.2. Calcule a entropia molar padrão do gás a (a) 100°C e (b) 500°C.

3.8 Um bloco de cobre, com 500 g de massa e inicialmente a 293 K, está em contato térmico com um aquecedor elétrico cuja resistência é de 1,00 kΩ e de massa desprezível. Pelo aquecedor circula uma corrente de 1,00 A durante 15,0 s. Calcule a variação de entropia do cobre, considerando $C_{p,m}$ = 24,4 J K^{-1} mol^{-1}. A experiência é repetida com o cobre imerso numa corrente de água que mantém a sua temperatura constante em 293 K. Calcule a variação da entropia do cobre e a da água, neste caso.

3.9 Ache a expressão da variação de entropia quando dois blocos de uma mesma substância, de massas iguais, um a temperatura T_h e outro a T_c, entram em contato térmico e atingem espontaneamente o equilíbrio. Calcule a variação quando os dois blocos forem de cobre e a massa de cada bloco for de 500 g, com $C_{p,m}$ = 24,4 J K^{-1} mol^{-1}, T_h = 500 K e T_c = 250 K.

3.10 Uma amostra gasosa, com 1,00 mol de moléculas, tem a equação de estado $pV_m = RT(1 + Bp)$. O gás está, inicialmente, a 373 K e sofre uma expansão Joule-Thomson de 100 atm até 1,00 atm. Sendo $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$, μ = 0,21 K atm^{-1}, B = −0,525(K/T) atm^{-1}, todos constantes no intervalo de temperatura de interesse, calcule ΔT e ΔS para o gás.

3.11 A capacidade calorífica molar do chumbo varia com a temperatura conforme a tabela seguinte:

T/K	10	15	20	25	30	50
$C_{p,m}$/(J K^{-1} mol^{-1})	2,8	7,0	10,8	14,1	16,5	21,4
T/K	70	100	150	200	250	298
$C_{p,m}$/(J K^{-1} mol^{-1})	23,3	24,5	25,3	25,8	26,2	26,6

Calcule a entropia-padrão da Terceira Lei, para o chumbo, (a) a 0°C e (b) a 25°C.

3.12 Com as entalpias-padrão de formação, entropias-padrão e capacidades caloríficas disponíveis nas tabelas da *Seção de dados*, calcule a entalpia-padrão e a entropia-padrão da reação $CO_2(g) + H_2(g) \rightarrow CO(g) + H_2O(g)$, a 298 K e a 398 K. Admita que as capacidades caloríficas sejam constantes no intervalo de temperatura mencionado.

3.13 A capacidade calorífica do hexacianoferrato(II) de potássio anidro varia com a temperatura conforme a seguinte tabela:

T/K	$C_{p,m}$/(J K^{-1} mol^{-1})	T/K	$C_{p,m}$/(J K^{-1} mol^{-1})
10	2,09	100	179,6
20	14,43	110	192,8
30	36,44	150	237,6
40	62,55	160	247,3
50	87,03	170	256,5
60	111,0	180	265,1
70	131,4	190	273,0
80	149,4	200	280,3
90	165,3		

Calcule a entalpia molar em relação ao seu valor a T = 0 e a entropia da Terceira Lei em cada temperatura mencionada.

3.14 O composto 1,3,5-tricloro-2,4,6-trifluorobenzeno é um intermediário na conversão do hexaclorobenzeno a hexafluorbenzeno, e as suas propriedades termodinâmicas foram examinadas pela medida da respectiva capacidade calorífica sobre ampla faixa de temperatura [R.L. Andon e J.F. Martin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 871 (1973)]. Alguns dados Figuram na tabela seguinte:

T/K	14,14	16,33	20,03	31,15	44,08	64,81
$C_{p,m}$/(J K^{-1} mol^{-1})	9,492	12,70	18,18	32,54	46,86	66,36
T/K	100,90	140,86	183,59	225,10	262,99	298,06
$C_{p,m}$/(J K^{-1} mol^{-1})	95,05	121,3	144,4	163,7	180,2	196,4

Calcule a entalpia molar tomando por base o seu valor a T = 0 e a entropia molar da Terceira Lei em cada temperatura mencionada.

3.15‡ Dado que S_m° = 29,79 J K^{-1} mol^{-1} para o bismuto a 100 K e as capacidades caloríficas apresentadas a seguir [D.G. Archer, *J. Chem. Eng. Data* **40**, 1015 (1995)], calcule a entropia molar padrão do bismuto a 200 K.

T/K	100	120	140	150	160	180	200
$C_{p,m}$/(J K^{-1} mol^{-1})	23,00	23,74	24,25	24,44	24,61	24,89	25,11

Compare o valor com o que seria calculado com a hipótese de a capacidade calorífica ser constante e igual a 24,44 J K^{-1} mol^{-1} no intervalo de temperatura mencionado.

3.16 Calcule $\Delta_r G^\circ$ (375 K) para a reação $2\,CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,CO_2(g)$ a partir dos valores de $\Delta_r G^\circ$(298 K), $\Delta_r H^\circ$(298 K) e da equação de Gibbs-Helmholtz.

3.17 Estime a energia de Gibbs padrão da reação $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightarrow 2\,NH_3(g)$ a (a) 500 K, (b) 1000 K, a partir do seu valor a 298 K.

3.18 A 200 K, o fator de compressibilidade do oxigênio varia com a pressão, como mostra a tabela a seguir. Estime o coeficiente de fugacidade do oxigênio nesta temperatura e a 100 atm.

p/atm	1,0000	4,00000	7,00000	10,0000	40,00	70,00	100,0
Z	0,9971	0,98796	0,97880	0,96956	0,8734	0,7764	0,6871

Problemas teóricos

3.19 Represente o ciclo de Carnot no diagrama da temperatura contra a entropia e mostre que a área subtendida pela curva do ciclo é equivalente ao trabalho efetuado no ciclo.

3.20 Prove que a representação gráfica de dois processos adiabáticos reversíveis não pode nunca ter um ponto comum. Admita que a energia do sistema seja função exclusiva da temperatura. (*Sugestão*: Suponha que duas curvas, cada uma referente a um dos processos, se cortem num ponto e complete um ciclo com os dois processos mais um processo isotérmico. Calcule as variações de entropia em cada processo e mostre que há contradição com o enunciado de Kelvin para a Segunda Lei da termodinâmica.)

3.21 Prove que a escala de temperatura de gás perfeito e a escala de temperatura termodinâmica, baseada na Segunda Lei da termodinâmica, só diferem, no máximo, por um fator numérico constante.

3.22 A energia de Gibbs molar de um certo gás é dada por $G_m = RT \ln p + A + Bp + \frac{1}{2}Cp^2 + \frac{1}{3}Dp^3$, em que A, B, C e D são constantes. Obtenha a equação de estado do gás.

3.23 Determine $(\partial S/\partial V)_T$ para (a) um gás de van der Waals; (b) um gás de Dieterici (Tabela 1.7). Para uma expansão isotérmica, para qual tipo de gás (perfeito ou real) ΔS será maior? Explique sua conclusão.

3.24 Mostre que, para um gás perfeito, $(\partial U/\partial S)_V = T$ e $(\partial U/\partial V)_S = -p$.

3.25 Duas das quatro relações de Maxwell foram deduzidas no texto, mas duas outras não. Complete as deduções mostrando que $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$ e $(\partial T/\partial p)_S = (\partial V/\partial S)_p$.

3.26 Use as relações de Maxwell para exprimir as derivadas (a) $(\partial S/\partial V)_T$ e $(\partial V/\partial S)_p$ e (b) $(\partial p/\partial S)_V$ e $(\partial S/\partial p)_p$ em termos do coeficiente de expansão α e da compressibilidade isotérmica κ_T.

3.27 Use as relações de Maxwell para mostrar que a dependência da entropia de um gás perfeito em relação ao volume é da forma $S \propto R \ln V$.

3.28 Deduza a equação termodinâmica de estado

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Deduza uma expressão de $(\partial H/\partial p)_T$ para (a) um gás perfeito e (b) um gás de van der Walls. Neste último caso, estime o seu valor para 1,0 mol de Ar(g) a 298 K e 10 atm. De quanto varia a entalpia do argônio quando a pressão aumenta isotermicamente para 11 atm?

3.29 Mostre que se $B(T)$ for o segundo coeficiente do virial de um gás e $\Delta B = B(T'') - B(T')$, $\Delta T = T'' - T'$, e se T for a temperatura média entre T'' e T', então $\pi_T \approx RT^2\Delta B/V_m^2\Delta T$. Estime π_T, a 275 K, para o argônio sabendo que $B(250\text{ K}) = -28{,}0\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ e $B(300\text{ K}) = -15{,}6\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ a (a) 1,0 atm e (b) 10,0 atm.

3.30 O coeficiente Joule, μ_J se define como $\mu_J = (\partial T/\partial V)_U$. Mostre que $\mu_J C_V = p - \alpha T/\kappa_T$.

3.31 Estime π_T para um gás de Dieterici (Tabela 1.7). Justifique fisicamente a forma da expressão obtida.

3.32 A compressibilidade adiabática, κ_S, se define da mesma forma que κ_T (Eq. 2.43), porém com a entropia constante. Mostre que, para um gás perfeito, $p\gamma\kappa_S = 1$ (em que γ é a razão entre as capacidades caloríficas).

3.33 Admita que S seja uma função de p e de T. Mostre então que $TdS = C_p dT - \alpha TV dp$. Com essa expressão, mostre que a energia transferida na forma de calor para um líquido ou um sólido incompressíveis, quando a pressão aumenta de Δp e a temperatura é constante, é dada por $-\alpha TV\Delta p$. Estime q quando a pressão sobre 100 cm³ de mercúrio a 0°C aumenta de 1,0 kbar. ($\alpha = 1{,}82 \times 10^{-4}\text{ K}^{-1}$.)

3.34 Admita que (a) as interações atrativas entre as partículas de gás possam ser desprezadas, (b) as interações atrativas num gás de van der Waals são dominantes, e a pressão é suficientemente baixa para que a condição $4ap/(RT)^2 \ll 1$ seja válida. Encontre expressões para a fugacidade de um gás de van der Waals em termos da pressão e calcule o valor da fugacidade para a amônia a 10,00 atm e 298,15 K em cada um dos casos.

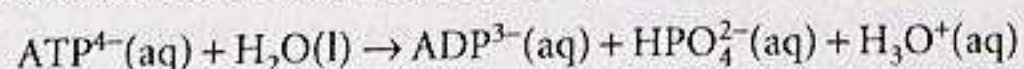
3.35 Ache uma expressão do coeficiente de fugacidade de um gás cuja equação de estado é $pV_m = RT(1 + B/V_m + C/V_m^2)$. Com a expressão obtida, calcule a fugacidade do argônio a 1,00 atm e 100 K, sendo $B = -21{,}13\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ e $C = 1054\text{ cm}^6\text{ mol}^{-2}$.

Aplicações à biologia, ciência ambiental, ciência dos polímeros e engenharia

3.36 A proteína lisozima se desenovela na temperatura de transição de 75,5°C e a entalpia-padrão de transição é 509 kJ mol⁻¹. Calcule a entropia de desenovelamento da lisozima a 25,0°C, sabendo que a diferença entre as capacidades caloríficas a pressão constante para o processo de desenovelamento é de 6,28 kJ K⁻¹ mol⁻¹, podendo ser considerada como independente da temperatura. *Sugestão:* Suponha que a transição ocorra a 25,0°C em três etapas: (i) aquecimento da proteína enovelada de 25,0°C até a temperatura de transição, (ii) desenovelamento na temperatura de transição, e (iii) resfriamento da proteína desenovelada até 25,0°C. Como a entropia é uma função de estado, a variação de entropia a 25,0°C é igual à soma das variações de entropia das etapas.

3.37 A 298 K, a entalpia-padrão de combustão da sacarose é –5797 kJ mol⁻¹ e a energia de Gibbs padrão de reação é –6333 kJ mol⁻¹. Estime o trabalho extra (diferente do de expansão) que se pode aproveitar pela elevação da temperatura até a temperatura do sangue, 37°C.

3.38 A energia liberada na oxidação dos alimentos é armazenada, nas células biológicas, na adenosina trifosfato (ATP ou ATP^{4-}). A chave da ação do ATP é a sua capacidade em perder seu grupo fosfato terminal por hidrólise e formar a adenosina difosfato (ADP ou ADP^{3-}):

$$ATP^{4-}(aq) + H_2O(l) \rightarrow ADP^{3-}(aq) + HPO_4^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$$

Em pH = 7,0 e a 37°C (310 K, a temperatura do sangue), a entalpia e a energia de Gibbs da hidrólise são $\Delta_r H = -20\text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta_r G = -31\text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente. Sob essas condições, a hidrólise de 1 mol de ATP^{4-}(aq) produz até 31 kJ de energia, que podem ser usados num trabalho diferente do de expansão, como, por exemplo, na síntese de proteínas a partir de aminoácidos, contração muscular e ativação dos circuitos neurônicos no cérebro. (a) Calcule e explique o sinal da entropia de hidrólise da ATP em pH = 7,0 e a 310 K. (b) Imagine que o raio de uma célula biológica é 10 μm e que 10⁶ moléculas de ATP são hidrolisadas numa célula por segundo. Qual é a densidade de potência da célula em watts por metro cúbico (1 W = 1 J s⁻¹)? Uma bateria de computador fornece 15 W e tem um volume de 100 cm³. Quem tem a maior densidade de potência, a célula ou a bateria? (c) A formação da glutamina a partir do glutamato e de íons amônio requer 14,2 kJ mol⁻¹ de energia. Ela é conduzida pela hidrólise do ATP a ADP, mediada pela enzima glutamato sintetase. Quantos mols de ATP devem ser hidrolisados para formar 1 mol de glutamina?

3.39‡ Em 1995, o Conselho Intergovernamental sobre Modificações Climáticas estimou que a elevação média da temperatura do globo, até o ano 2100, seria de 1,0 a 3,5°C, com a melhor estimativa em 2,0°C. Como o vapor de água é um gás que provoca o efeito estufa, o aumento do teor de vapor de água na atmosfera causa preocupações nos especialistas de mudanças climáticas. Estime a elevação relativa de vapor de água na atmosfera com base na elevação de 2,0 K na temperatura, admitindo que a umidade relativa permaneça constante. (A temperatura média do globo é 290 K, e a pressão de vapor de equilíbrio da água na atmosfera, nesta temperatura, é 0,0189 bar.)

3.40‡ Os hidratos do ácido nítrico têm sido muito estudados como possíveis catalisadores de reações heterogêneas que contribuem para o buraco de ozônio na Antártica. Worsnop *et al.* investigaram a estabilidade termodinâmica desses hidratos nas condições típicas da estratosfera no inverno polar. [*Science* **259**, 71 (1993).] Eles determinaram dados termodinâmicos da sublimação dos hidratos com uma, duas e três moléculas de água resultando em ácido nítrico e vapor de água, $HNO_3{\cdot}nH_2O(s) \rightarrow HNO_3(g) + nH_2O(g)$ (com n = 1, 2 e 3). Dadas as variações $\Delta_r G^\circ$ e $\Delta_r H^\circ$ dessas reações a 220 K (tabela seguinte), calcule $\Delta_r G^\circ$ de cada uma a 190 K.

n	1	2	3
$\Delta_r G^\circ/(\text{kJ mol}^{-1})$	46,2	69,4	93,2
$\Delta_r H^\circ/(\text{kJ mol}^{-1})$	127	188	237

3.41‡ J. Gao e J. H. Weiner, numa investigação sobre a origem da tensão, em nível atômico, de sistemas poliméricos densos [*Science* **266**, 748 (1994)], observaram que a tensão necessária para manter invariável o comprimento, l, de uma cadeia linear comprida com N unidades livremente acopladas, cada qual de comprimento a, podia ser interpretada como proveniente de uma fonte entrópica. Nessas cadeias, $S(l) = -3kl^2/2Na^2 + C$, na qual k é a constante de Boltzmann e C uma constante. Com as relações termodinâmicas conhecidas, mostre que a tensão obedece à lei de Hooke, $f = -k_f l$, admitindo que a energia U seja independente de l.

3.42 Admita que um determinado motor a combustão interna opera com octano, cuja entalpia de combustão é –5512 kJ mol⁻¹, e considere de 3 kg a massa de 1 galão de combustível. Qual a altura máxima que um carro de 1000 kg pode vencer, desprezando-se qualquer forma de atrito, consumindo 3,00 kg de combustível, com o motor operando a 2000°C e com a temperatura de saída de 800°C?

3.43 O ciclo envolvido na operação de um motor de combustão interna é chamado de *ciclo de Otto*. O fluido operante pode ser considerado o ar, com o comportamento de gás perfeito. O ciclo é constituído pelos seguintes processos sucessivos: (1) compressão adiabática reversível de A até B, (2) aquecimento, provocado pela combustão de pequena quantidade de combustível, reversível, a volume constante, com aumento de pressão de B até C, (3) expansão adiabática reversível de C até D, e (4) resfriamento reversível, a volume constante, com diminuição de pressão até o estado inicial A. Determine a variação de entropia (do sistema e das vizinhanças) em cada processo do ciclo e determine a expressão da eficiência do ciclo, na hipótese de todo o calor fornecido ser o da Etapa 2. Estime a eficiência se a razão de compressão for de 10:1. Admita que no estado A se tem $V = 4{,}00\text{ dm}^3$, $p = 1{,}00$ atm e $T = 300$ K. Admita também que $V_A = 10V_B$, $p_C/p_B = 5$ e que $C_{p,m} = \frac{7}{2}R$.

3.44 O cálculo do trabalho necessário para baixar a temperatura de um corpo é complicado, pelo fato de o coeficiente de desempenho mudar com a temperatura do corpo. (a) Obtenha uma expressão para o trabalho necessário para resfriar um corpo de T_i a T_f quando o refrigerador está num local à temperatura T_h. *Sugestão:* Escreva $dw = dq/c(T)$, relacione dq a dT pela capacidade calorífica C_p e integre a expressão resultante. Admita ser a capacidade calorífica independente da temperatura na faixa de interesse. (b) Use o resultado da parte (a) para calcular o trabalho necessário para congelar 250 g de água colocada num refrigerador a 293 K. Quanto tempo levará este processo se o refrigerador operar com uma potência de 100 W?

3.45 As mesmas expressões utilizadas no tratamento dos refrigeradores se aplicam ao comportamento das bombas de calor. Neste caso, o calor é obtido da parte traseira do refrigerador, enquanto a parte dianteira é usada para resfriar o ambiente externo. As bombas de calor são dispositivos de aquecimento doméstico muito eficientes, o que pode ser comprovado pelo cálculo a seguir. Compare o calor liberado em uma sala a 295 K por cada um dos dois métodos: (a) conversão direta de 1,00 kJ de energia elétrica num aquecedor elétrico e (b) o uso de 1,00 kJ de energia elétrica para fazer funcionar uma bomba de calor com o ambiente fora da sala a 260 K. Discuta a origem da diferença do calor liberado para o interior da sala pelos dois métodos.

Transformações físicas de substâncias puras

4

A análise das transições de fase de substâncias puras está entre as aplicações mais simples da termodinâmica à química. Veremos que um diagrama de fases é um mapa das pressões e temperaturas no qual cada uma das fases de uma substância é mais estável. O critério termodinâmico da estabilidade de uma fase nos permite deduzir um resultado muito geral, a regra das fases, que resume as restrições impostas sobre o equilíbrio entre as fases. Levando em consideração os capítulos subsequentes, vamos expressar a regra em uma forma geral tal que possa ser aplicada a sistemas de mais de um componente. Trataremos, então, da interpretação dos diagramas de fases obtidos empiricamente para algumas substâncias. Depois veremos os fatores que determinam as posições e as formas das fronteiras entre as diferentes regiões de um diagrama de fases. A importância prática das expressões que deduziremos é mostrar como a pressão de vapor de uma substância pura varia com a temperatura e como o ponto de fusão varia com a pressão. Veremos também como as transições entre as fases podem ser classificadas de acordo com as variações das funções termodinâmicas quando a transição ocorre. Neste capítulo também é definido o potencial químico, uma propriedade termodinâmica de grande importância na discussão das transições de fase e no estudo das misturas e das reações químicas.

A vaporização, a fusão e a conversão de grafita em diamante são todos exemplos de mudanças de fase sem alteração da composição química. Neste capítulo descreveremos a termodinâmica desses processos, tomando como princípio básico a tendência de os sistemas, mantidos a temperatura e pressão constantes, tornarem mínima a sua energia de Gibbs.

Diagramas de fases

Uma das formas mais compactas de se exibirem as mudanças de estado físico que uma substância pode ter é através do seu "diagrama de fases". Este material é também a base da discussão das misturas no Capítulo 5.

4.1 A estabilidade das fases

Pontos fundamentais (a) Uma fase é uma forma da matéria que é homogênea no que se refere à composição química e ao estado físico. (b) Uma transição de fase é a conversão espontânea de uma fase em outra e pode ser estudada por técnicas que incluem a análise térmica. (c) A análise termodinâmica das fases é baseada no fato de que, no equilíbrio, o potencial químico de uma substância é o mesmo ao longo de toda a amostra.

A termodinâmica fornece uma linguagem poderosa para descrever e compreender a estabilidade e as transformações das fases, mas é preciso empregar definições cuidadosas para aplicá-la.

(a) O número de fases

Uma **fase** de uma substância é uma forma da matéria que é homogênea no que se refere à composição química e ao estado físico. Assim, temos as fases sólida, líquida e gasosa de uma substância, e suas diversas fases sólidas, como as formas alotrópicas branca e vermelha do fósforo ou os polimorfos do carbonato de cálcio, a calcita e a aragonita.

Uma nota sobre a boa prática Um *alótropo* é uma forma particular de um elemento (tal como O_2 e O_3) e pode ser sólido, líquido ou gás. Um *polimorfo* é uma das várias fases de um elemento ou composto.

(a) (b)

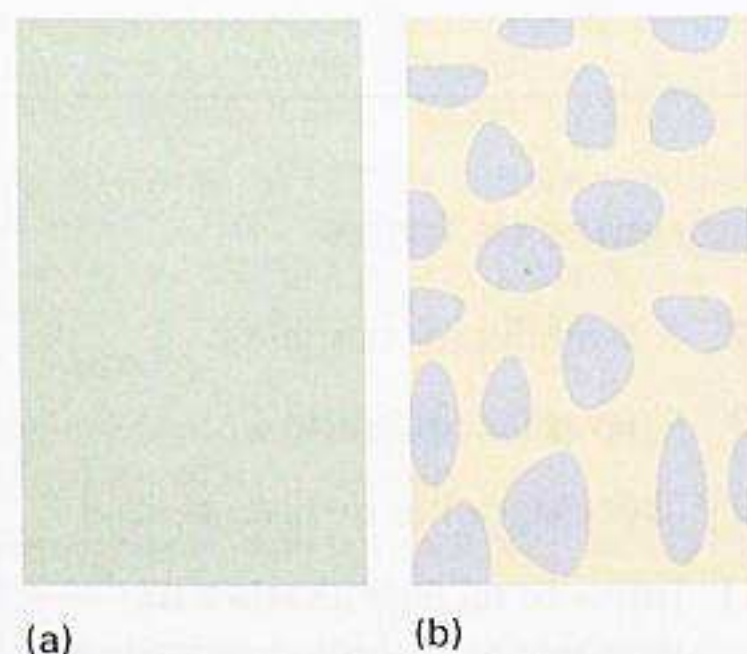



Fig. 4.1 A diferença entre (a) uma solução monofásica, cuja composição é uniforme em escala microscópica, e (b) uma dispersão, na qual fragmentos de um componente estão embutidos numa matriz uniforme de um segundo componente.

Resfriamento do líquido

Temperatura, T

Congelamento do líquido

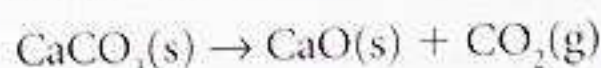
T_f

Resfriamento do sólido

Tempo, t

Fig. 4.2 Uma curva de resfriamento a pressão constante. O patamar corresponde a uma pausa na queda de temperatura durante a ocorrência da transição exotérmica de primeira ordem (congelamento). Esta pausa permite que T_f seja localizada, mesmo que a transição não possa ser observada visualmente.

O número de fases de um sistema será simbolizado por P. Um gás, ou uma mistura gasosa, tem sempre uma única fase ($P = 1$); um cristal apresenta uma única fase; e dois líquidos completamente miscíveis também formam uma única fase. Uma solução de cloreto de sódio em água apresenta uma única fase, assim como o gelo, mesmo que esteja dividido em pequenos fragmentos. Uma mistura de gelo moído e água tem duas fases ($P = 2$), embora seja difícil delimitar precisamente as fronteiras das fases. Um sistema formado por carbonato de cálcio que sofre a decomposição térmica

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

é constituído de duas fases sólidas (uma consistindo no carbonato de cálcio e a outra no óxido de cálcio) e de uma fase gasosa (o dióxido de carbono).

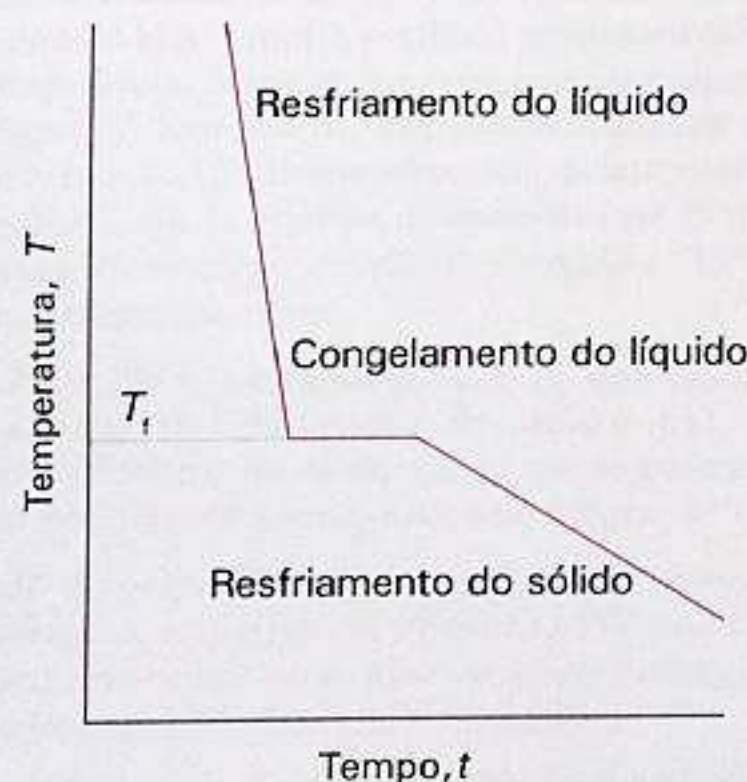
Dois metais formam um sistema bifásico ($P = 2$) se os metais forem imiscíveis, mas é um sistema monofásico ($P = 1$) se os metais forem miscíveis (solúveis). Este exemplo mostra que nem sempre é fácil dizer se um sistema tem uma ou duas fases. Uma solução do sólido B no sólido A – uma mistura homogênea das duas substâncias – é uniforme numa escala molecular. Numa solução, os átomos de A estão envolvidos pelos átomos de A e de B e, em qualquer amostra da solução, por menor que seja, a composição é representativa do sistema todo.

Uma dispersão é uniforme em escala macroscópica, mas não em escala microscópica, pois é constituída por grânulos ou gotículas de uma substância espalhadas numa matriz de outra substância. Uma pequeníssima amostra pode ser, exclusivamente, um só grânulo de A puro e não seria representativa da dispersão como um todo (Fig. 4.1). Dispersões deste tipo são importantes, pois em muitos materiais especiais (entre os quais os aços), ciclos de tratamento térmico visam a provocar a precipitação de fina dispersão de partículas de uma fase (por exemplo, de carbeto no aço) numa matriz formada por uma fase de solução sólida saturada. A capacidade de controlar a microestrutura resultante do equilíbrio de fases possibilita ajustar as propriedades mecânicas dos materiais dentro de especificações perfeitamente definidas.

(b) Transições de fase

Uma **transição de fase** é a conversão espontânea de uma fase em outra e ocorre numa temperatura característica para uma dada pressão. Neste sentido, a 1 atm, o gelo é a fase estável da água em temperaturas abaixo de 0°C, mas acima de 0°C a água líquida é mais estável. Esta diferença indica que abaixo de 0°C a energia de Gibbs diminui quando a água líquida se transforma em gelo, e que acima de 0°C a energia de Gibbs diminui quando o gelo se transforma em água líquida. A **temperatura de transição**, T_{trs}, é a temperatura em que as duas fases estão em equilíbrio e a energia de Gibbs é mínima na pressão prevalecente.

A detecção de uma transição de fase nem sempre é tão simples como observar a água fervendo em uma chaleira, de modo que técnicas especiais foram desenvolvidas. Uma dessas técnicas é a **análise térmica**, que aproveita o calor liberado ou absorvido durante uma transição. A transição é detectada observando-se que a temperatura não se altera, mesmo que o calor seja fornecido ou retirado da amostra (Fig. 4.2). A calorimetria diferencial por varredura também pode ser usada (veja o *Impacto I2.1*). Técnicas de análise térmica são úteis para transições sólido-sólido, nas quais a simples inspeção visual da amostra pode ser inadequada. A difração de raios X (Seção 19.3, Vol. 2) também revela a ocorrência de uma transição de fase em um sólido, já que diferentes estruturas são obtidas em cada extremo da temperatura de transição.

Como sempre, é importante distinguir entre a descrição termodinâmica de um processo e a velocidade com que o processo ocorre. Uma transição que é prevista pela termodinâmica como espontânea pode ocorrer muito lentamente para ter qualquer significado prático. Por exemplo, nas temperaturas e pressões ambientes, a energia de Gibbs molar da grafita é mais baixa do que a do diamante, de modo que há uma tendência termodinâmica para o diamante se transformar espontaneamente em grafita. Entretanto, para esta transição ocorrer, é necessário que os átomos de C modifiquem as suas respectivas localizações, o que é um processo incomensuravelmente lento, exceto em temperaturas elevadas. A velocidade para que o equilíbrio seja atingido é um problema cinético, que escapa à termodinâmica. Nos gases e nos líquidos, a mobilidade das moléculas permite que as transições de fase ocorram rapidamente, mas nos sólidos é possível que a instabilidade termodinâmica fique indefinidamente congelada. As fases termodinamicamente instáveis, que persistem porque a transição é impedida cineticamente, são denominadas **fases metastáveis**. O diamante é uma fase metastável do carbono, nas condições ambientes.

(c) Critérios termodinâmicos de estabilidade das fases

Toda a nossa análise será baseada na energia de Gibbs de uma substância, em particular na sua energia de Gibbs molar, G_m. Na verdade, esta grandeza termodinâmica é tão importante neste capítulo, bem como no restante do livro, que daremos a ela um nome e um símbolo especiais: **potencial químico**, μ (mi). Para sistemas com um componente apenas, a "energia de Gibbs molar" e o "potencial químico" são equivalentes, ou seja, $\mu = G_m$, mas no Capítulo 5 veremos que o potencial químico tem um significado mais abrangente e uma definição mais geral. O nome "potencial químico" também tem um significado próprio: à medida que desenvolvermos o seu estudo, veremos que μ corresponde a uma medida do potencial (da tendência) que uma substância apresenta de sofrer uma mudança em um dado sistema. Neste capítulo, o potencial químico reflete o potencial de uma substância sofrer uma mudança física no sistema. No Capítulo 6, veremos que μ é o potencial de uma substância sofrer uma mudança química no sistema.

A fundamentação da nossa discussão reside no seguinte resultado da Segunda Lei da termodinâmica (Fig. 4.3):

> No equilíbrio, o potencial químico de uma substância é o mesmo em toda a amostra, qualquer que seja o número de fases presentes.

Critério para o equilíbrio de fases

Para tornar evidente a validade desta observação, imaginemos um sistema em que o potencial químico de uma substância seja μ_1 num certo ponto e μ_2 em outro ponto. Os pontos podem estar no interior de uma fase ou em fases diferentes. Quando uma quantidade infinitesimal dn da substância é transferida do primeiro para o segundo ponto, a energia de Gibbs do sistema varia de $-\mu_1 dn$, quando a substância é removida do ponto 1, e varia de $+\mu_2 dn$ quando a substância é adicionada no ponto 2. A variação total é então $dG = (\mu_2 - \mu_1)dn$. Se o potencial químico no ponto 1 for mais elevado do que no ponto 2, a transferência da substância é acompanhada por uma diminuição de G e, por isso, tem tendência a ocorrer espontaneamente. Somente se $\mu_1 = \mu_2$ não haverá mudança de G e somente então o sistema estará em equilíbrio.

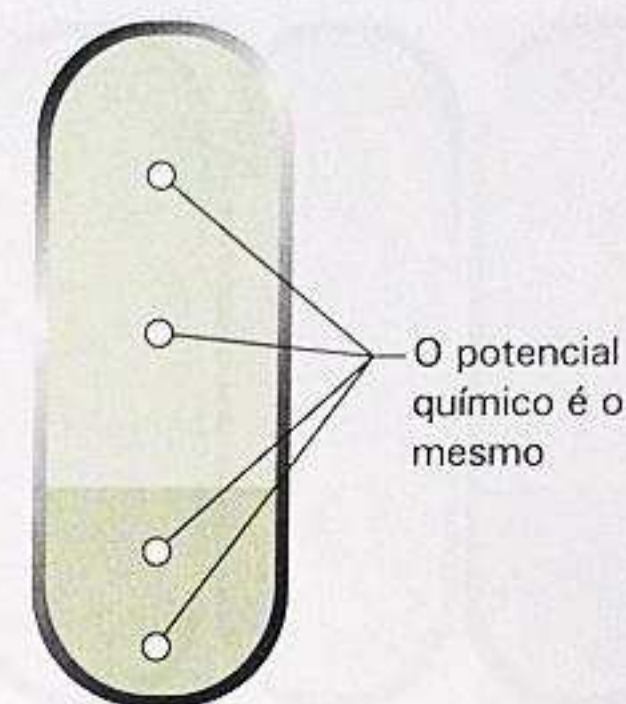



Fig. 4.3 Quando duas ou mais fases estão em equilíbrio, o potencial químico de uma substância (e, numa mistura, o potencial químico de um componente) é o mesmo em cada fase e o mesmo em todos os pontos em cada fase.

4.2 Curvas de equilíbrio

Pontos fundamentais (a) Uma substância é caracterizada por uma variedade de parâmetros que podem ser identificados em seu diagrama de fases. (b) A regra das fases relaciona o número de variáveis que podem ser alteradas enquanto as fases de um sistema permanecem em equilíbrio.

O **diagrama de fases** de uma substância mostra as regiões de pressão e de temperatura em que as diversas fases são termodinamicamente estáveis (Fig. 4.4). Na verdade, quaisquer duas variáveis intensivas podem ser usadas (como temperatura e campo magnético; no Capítulo 5, a fração molar é outra variável), mas neste capítulo vamos nos concentrar na pressão e temperatura. As curvas que separam as regiões são denominadas **curvas de equilíbrio** (ou *curvas de coexistência*) e mostram os valores de p e de T nos quais duas fases coexistem em equilíbrio, e seus potenciais químicos são iguais.

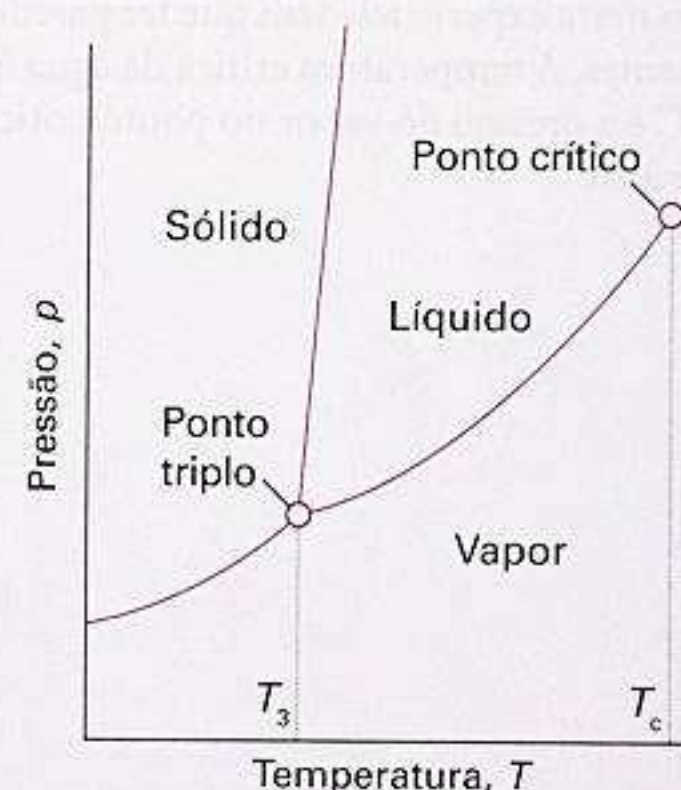



Fig. 4.4 Neste diagrama de fases aparecem as regiões de temperatura e pressão onde uma fase, sólida, líquida ou gasosa, é estável (isto é, tem a menor energia de Gibbs molar). A fase sólida, por exemplo, é a mais estável nas temperaturas baixas e nas pressões altas. Nos parágrafos seguintes do texto veremos como localizar precisamente as curvas que limitam as diversas regiões.

(a) Propriedades características relacionadas com as transições de fase

Consideremos uma amostra líquida de uma substância pura num vaso fechado. A pressão do vapor em equilíbrio com o líquido é denominada **pressão de vapor** da substância (Fig. 4.5). Portanto, num diagrama de fases, a curva de equilíbrio entre as fases líquida e vapor mostra como a pressão de vapor do líquido varia com a temperatura. Analogamente, a curva de equilíbrio entre as fases sólida e vapor mostra a variação com a temperatura da **pressão de vapor na sublimação**, a pressão de vapor da fase sólida. A pressão de vapor de uma substância aumenta com a temperatura, porque nas temperaturas mais elevadas o número de moléculas que têm energia suficiente para escaparem da interação com as moléculas vizinhas é maior.

Quando um líquido é aquecido num vaso aberto, o líquido vaporiza a partir da superfície. Na temperatura em que a sua pressão de vapor é igual à pressão externa, a vaporização ocorre no seio da massa do líquido e o vapor pode se expandir livremente para as vizinhanças. A condição de vaporização livre em toda a massa do líquido é chamada de **ebulição**. A temperatura em que a pressão de vapor do líquido é igual à pressão externa é a **temperatura de ebulição** nesta pressão. No caso de a pressão externa ser de 1 atm, a temperatura de ebulição é denominada **ponto de ebulição normal**, T_{eb}. Com a

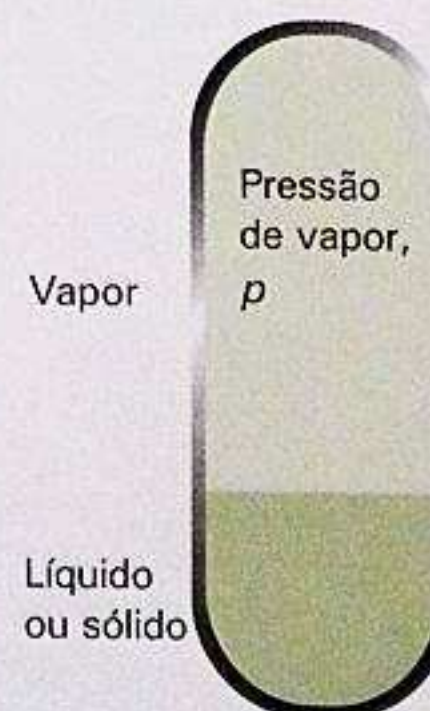



Fig. 4.5 A pressão de vapor de um líquido ou de um sólido é a pressão exercida pelo vapor em equilíbrio com a fase condensada.

(a) (b) (c)

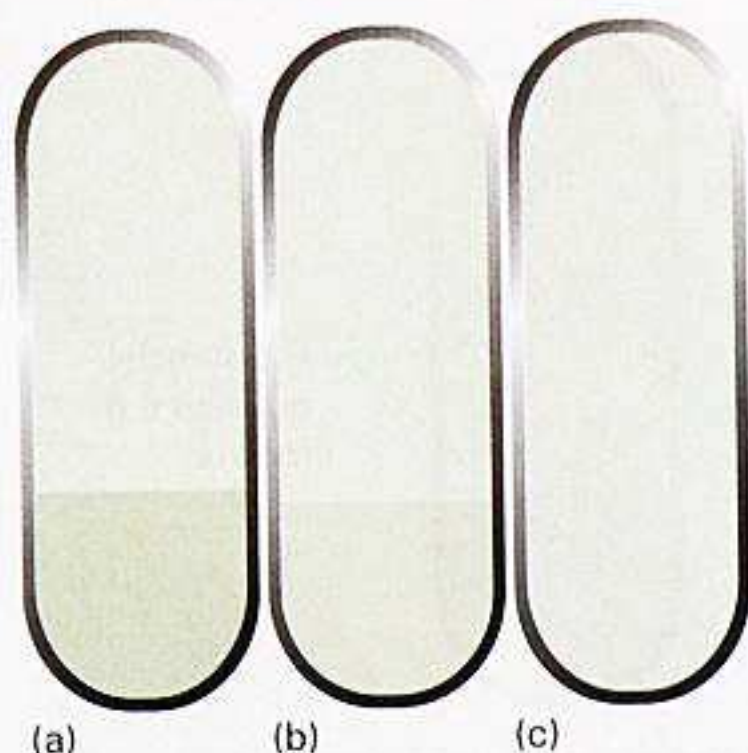



Fig. 4.6 (a) Um líquido em equilíbrio com o seu vapor. (b) Quando um líquido é aquecido num recipiente fechado, a massa específica da fase vapor aumenta e a da fase líquida diminui ligeiramente. Atinge-se um ponto, (c), em que as duas massas específicas são iguais e a interface entre os fluidos desaparece. Este desaparecimento ocorre na temperatura crítica. O recipiente usado nesta experiência tem que ter paredes resistentes. A temperatura crítica da água é 374°C e a pressão do vapor no ponto crítico é 218 atm.

substituição da pressão de 1 atm pela pressão de 1 bar como a pressão-padrão, é mais conveniente usar o **ponto de ebulição padrão**, a temperatura em que a pressão de vapor alcança o valor de 1 bar. Como 1 bar é um pouco menor do que 1 atm (1,00 bar = 0,987 atm), o ponto de ebulição padrão de um líquido é ligeiramente mais baixo que o ponto de ebulição normal. Para a água, por exemplo, o ponto de ebulição normal é 100,0°C, e o ponto de ebulição padrão é 99,6°C. Em termodinâmica, só precisamos distinguir entre as propriedades normais e as propriedades-padrão em trabalhos de precisão, pois qualquer propriedade termodinâmica que pretendemos adicionar deve se referir às mesmas condições.

A ebulição não ocorre quando o líquido é aquecido num vaso fechado. Neste caso, a pressão de vapor e, portanto, a massa específica do vapor elevam-se continuamente à medida que a temperatura se eleva (Fig. 4.6). Ao mesmo tempo, a massa específica do líquido diminui ligeiramente em consequência da sua expansão. Há um ponto em que a massa específica do vapor fica igual à do líquido remanescente e a superfície entre as duas fases desaparece. A temperatura em que a superfície desaparece é a **temperatura crítica**, T_c, da substância. Já encontramos esta temperatura na Seção 1.3d. A pressão de vapor na temperatura crítica é chamada de **pressão crítica**, p_c. Na temperatura crítica, e nas temperaturas mais elevadas, uma única fase uniforme, denominada **fluido supercrítico**, enche o vaso e não há nenhuma interface entre as fases. Ou seja, acima da temperatura crítica, a fase líquida da substância não existe.

A temperatura em que, sob uma determinada pressão, as fases sólida e líquida de uma substância coexistem em equilíbrio é a **temperatura de fusão**. Como uma substância pura se funde exatamente na mesma temperatura em que ela se congela, a temperatura de fusão de uma substância coincide com a sua **temperatura de congelamento**. A temperatura de congelamento quando a pressão é de 1 atm é o **ponto de congelamento normal**, T_f, e o ponto de congelamento quando a pressão é de 1 bar é o **ponto de congelamento padrão**. Para a maior parte das aplicações, a diferença entre os pontos de congelamento normal e padrão é desprezível. O ponto de congelamento normal também é chamado **ponto de fusão normal**.

Há um conjunto de condições de pressão e temperatura em que três fases diferentes de uma substância (nos casos mais comuns, as fases sólida, líquida e o vapor) coexistem simultaneamente em equilíbrio. Estas condições são representadas pelo **ponto triplo**, um ponto em que as três curvas de equilíbrio se encontram. A temperatura no ponto triplo é simbolizada por T_3. O ponto triplo de uma substância pura está fora do nosso controle: ele ocorre em uma única pressão e uma única temperatura, características da substância. O ponto triplo da água se localiza em 273,16 K e 611 Pa (6,11 mbar, 4,58 Torr) e as três fases da água (gelo, água líquida e vapor de água) não coexistem em equilíbrio em nenhuma outra combinação de pressão e de temperatura. A invariância do ponto triplo é a base da sua adoção na definição da escala de temperatura termodinâmica (Seção 3.2d).

Como pode ser visto na Fig. 4.4, o ponto triplo assinala a pressão mais baixa em que a fase líquida de uma substância pode existir. Se (como é o caso mais comum) a curva de equilíbrio sólido-líquido for inclinada para a direita, como está no diagrama, o ponto triplo também assinala a temperatura mais baixa em que pode existir a fase líquida; a temperatura crítica é o limite superior.

(b) A regra das fases

Em um dos cálculos mais elegantes de toda a termodinâmica química, que é apresentado na *Justificativa* vista a seguir, J.W. Gibbs deduziu a **regra das fases**, que dá o número de parâmetros que podem ser variados independentemente (pelo menos entre certos limites) mantendo o número de fases em equilíbrio. A regra das fases é uma relação geral entre a variância, F, o número de componentes, C, e o número de fases em equilíbrio, P, para um sistema de qualquer composição:

$$F = C - P + 2 \quad \text{A regra das fases} \tag{4.1}$$

Um **componente** é um constituinte *quimicamente independente* do sistema. O número de componentes, C, num sistema é o número mínimo de espécies independentes (íons ou moléculas) necessárias para definir a composição de todas as fases presentes no sistema. Neste capítulo iremos tratar somente de sistemas com um componente ($C = 1$). Um **constituinte** de um sistema é qualquer espécie química que esteja presente no sistema. Assim, uma mistura de etanol e água tem dois constituintes. Uma solução de cloreto de sódio em água tem três constituintes – água, íons Na^+ e íons Cl^- – mas somente dois componentes, pois os números de íons Na^+ e Cl^- estão restritos a serem iguais devido

à imposição da neutralidade elétrica. A **variância** (ou *número de graus de liberdade*) de um sistema, F, é o número de variáveis intensivas que podem ser independentemente alteradas sem perturbar o número de fases em equilíbrio.

Num sistema com um só componente e monofásico ($C = 1, P = 1$), a pressão e a temperatura podem ser alteradas, independentemente uma da outra, sem que se modifique o número de fases; portanto, $F = 2$. Dizemos que o sistema é **bivariante**, ou que tem dois **graus de liberdade**. Por outro lado, se duas fases estão em equilíbrio (por exemplo, um líquido em equilíbrio com seu vapor) em um sistema com um único componente ($C = 1, P = 2$), a temperatura (ou a pressão) pode ser alterada arbitrariamente, mas a alteração da temperatura (ou a alteração da pressão) é acompanhada por uma modificação definida da pressão (ou da temperatura) para que as duas fases continuem em equilíbrio. Isto é, a variância do sistema caiu para 1.

Justificativa 4.1 *A regra das fases*

Consideremos inicialmente o caso especial de um sistema de um componente, para o qual a regra das fases é $F = 3 - P$. Para duas fases α e β em equilíbrio ($P = 2, F = 1$), a uma dada pressão e temperatura, podemos escrever

$$\mu(\alpha; p,T) = \mu(\beta; p,T)$$

(Por exemplo, quando gelo e água estão em equilíbrio, temos $\mu(s; p,T) = \mu(l; p,T)$ para H_2O.) Esta é uma equação relacionando p e T, de modo que somente uma dessas variáveis é independente [da mesma forma que a equação $x + y = xy$ é uma relação para y em termos de x: $y = x/(x - 1)$]. Esta conclusão é consistente com $F = 1$. Para três fases de um sistema de um componente em equilíbrio mútuo ($P = 3, F = 0$),

$$\mu(\alpha; p,T) = \mu(\beta; p,T) = \mu(\gamma; p,T)$$

Esta é, na verdade, uma relação entre duas equações e duas incógnitas [$\mu(\alpha; p,T) = \mu(\beta; p,T)$ e $\mu(\beta; p,T) = \mu(\gamma; p,T)$] e, portanto, tem uma solução apenas para um único valor de p e T (tal como o par de equações $x + y = xy$ e $3x - y = xy$ tem a solução única $x = 2$ e $y = 2$). Esta conclusão é consistente com $F = 0$. Quatro fases não podem estar em equilíbrio num sistema de um componente, porque as três igualdades

$$\mu(\alpha; p,T) = \mu(\beta; p,T) \qquad \mu(\beta; p,T) = \mu(\gamma; p,T) \qquad \mu(\gamma; p,T) = \mu(\delta; p,T)$$

são três equações para duas incógnitas (p e T) e não são consistentes (tal como $x + y = xy$, $3x - y = xy$ e $x + y = 2xy^2$ não tem solução).

Vamos considerar agora o caso geral. Principiamos pela contagem do número total de variáveis intensivas. A pressão p e a temperatura T são duas. Podemos especificar a composição de cada fase pelas frações molares de $C - 1$ componentes. Bastam somente $C - 1$ e não são necessárias C frações molares, pois a soma $x_1 + x_2 + ... + x_C = 1$, e se $C - 1$ forem conhecidas, a restante pode ser calculada. Como há P fases no sistema, o número total de variáveis do sistema é $P(C - 1)$. Portanto, neste estágio, precisamos de $P(C - 1) + 2$ variáveis intensivas.

No equilíbrio, o potencial químico de um componente J tem o mesmo valor em qualquer fase (Seção 4.4):

$$\mu(\alpha; p,T) = \mu(\beta; p,T) = \ldots \text{ para } P \text{ fases}$$

Isto é, há $P - 1$ equações deste tipo para serem cumpridas para cada componente J. Como existem C componentes, o número total de equações é $C(P - 1)$. Cada equação reduz de uma unidade a possibilidade de alterar livremente as $P(C - 1) + 2$ variáveis intensivas. Então, o número de graus de liberdade é dado por

$$F = P(C - 1) + 2 - C(P - 1) = C - P + 2$$

que é a Eq. 4.1.

4.3 Três diagramas de fases típicos

Pontos fundamentais **(a) O dióxido de carbono é uma substância típica, mas apresenta características que podem ser explicadas pelas forças intermoleculares fracas. (b) A água mostra anomalias que podem ser explicadas pelas extensivas ligações de hidrogênio. (c) O hélio mostra anomalias, incluindo a superfluidez, que podem ser explicadas pela pequena massa e pelas interações fracas.**

Nos sistemas com um componente, como a água pura, por exemplo, temos $F = 3 - P$. Quando somente uma fase está presente, $F = 2$ e tanto a p como a T podem ser alteradas independentemente (pelo menos em uma pequena faixa) uma da outra sem que se

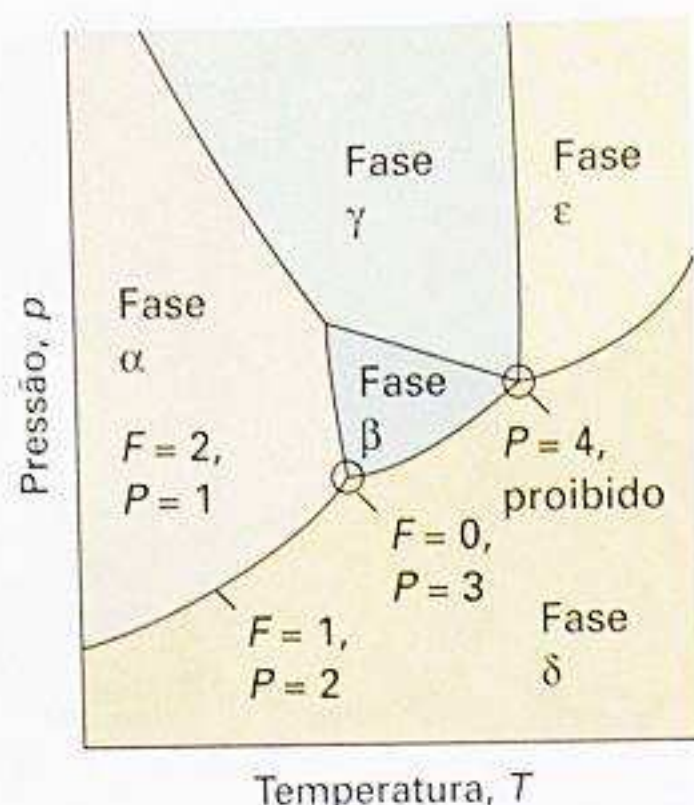



Fig. 4.7 Regiões típicas de diagrama de fases de sistema com um só componente. As curvas representam condições nas quais duas fases vizinhas estão em equilíbrio. Um ponto representa o conjunto único de condições em que três fases coexistem em equilíbrio. Não é possível a existência de quatro fases em equilíbrio mútuo.

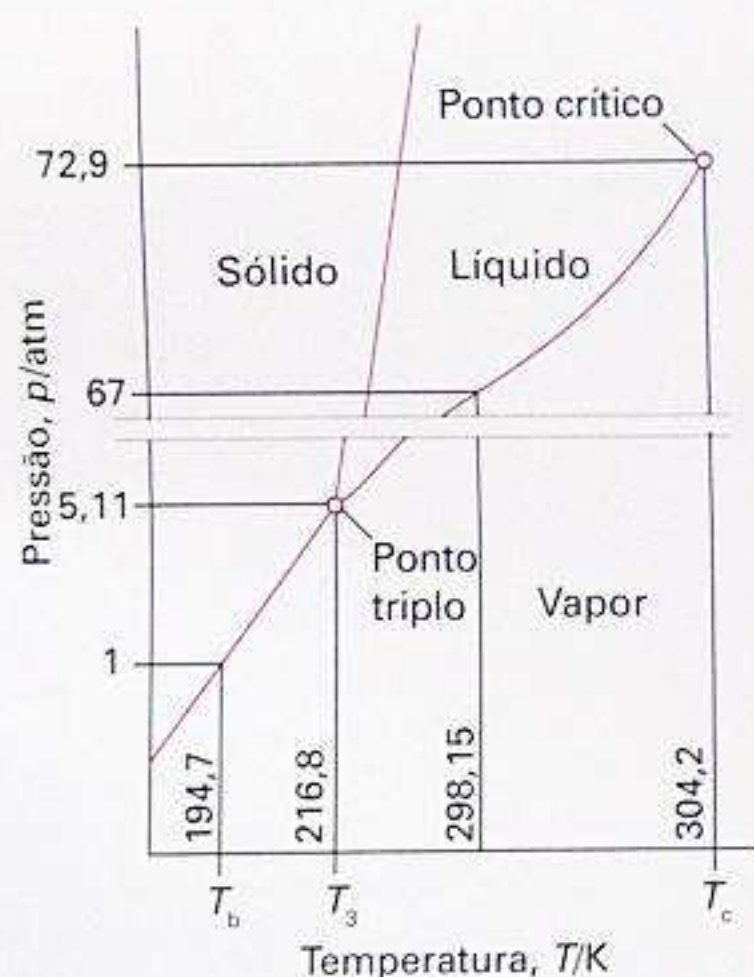



Fig. 4.8 Diagrama de fases experimental do dióxido de carbono. Observe que o ponto triplo está numa pressão bastante acima da atmosférica; por isso o dióxido de carbono não existe na fase líquida nas condições normais (o líquido só aparece quando a pressão é no mínimo igual a 5,11 atm).

altere o número de fases. Em outras palavras, uma única fase é representada por uma *área* no diagrama de fases. Quando duas fases estiverem em equilíbrio, $F = 1$, o que implica que a pressão não pode variar se a temperatura é mantida constante; realmente, em uma determinada temperatura, um líquido tem uma pressão de vapor característica. Segue-se que o equilíbrio entre duas fases é representado por uma *curva* no diagrama de fases. Poderíamos, como é claro, fixar a pressão em vez da temperatura, e então as duas fases estariam em equilíbrio numa temperatura perfeitamente definida. Assim, a fusão (ou outra transição de fase qualquer) ocorre numa temperatura definida para uma determinada pressão.

Quando forem três as fases em equilíbrio, $F = 0$ e o sistema é invariante. Esta condição especial só pode ser conseguida numa temperatura e numa pressão que são características da substância e que não podemos modificar à vontade. O equilíbrio das três fases, num diagrama de fases, será então representado por um *ponto*, o ponto triplo. Não é possível, num sistema com um só componente, que quatro fases estejam em equilíbrio, pois F não pode ser negativa. Estes aspectos estão resumidos graficamente na Fig. 4.7 e devem estar em nossa mente ao considerarmos a forma dos diagramas de fases das três substâncias puras tratadas aqui.

(a) Dióxido de carbono

O diagrama de fases do dióxido de carbono aparece na Fig. 4.8. A característica a realçar é a inclinação da curva de equilíbrio sólido-líquido para a direita; esta inclinação é típica da curva de quase todas as substâncias e mostra a elevação da temperatura de fusão do dióxido de carbono sólido com o aumento da pressão. Observe, também, que o ponto triplo tem pressão acima de 1 atm, e o líquido não pode existir sob as pressões atmosféricas comuns em nenhuma temperatura; o sólido sublima quando exposto à pressão atmosférica (e daí o seu nome "gelo seco"). Para se obter o dióxido de carbono líquido, a pressão tem que ser no mínimo de 5,11 atm. Os cilindros de dióxido de carbono contêm, em geral, o líquido ou o gás comprimido. Na temperatura de 25°C, a pressão de vapor é de 67 atm se o gás e o líquido estiverem presentes em equilíbrio no cilindro. Quando o gás passa através da válvula de saída, ocorre o seu resfriamento pelo efeito Joule-Thomson e, ao atingir a pressão de 1 atm, condensa-se em um sólido finamente dividido, parecido com neve. O dióxido de carbono não pode ser liquefeito, exceto a alta pressão, que reflete a baixa intensidade das forças intermoleculares entre as moléculas apolares de dióxido de carbono (Seção 17.5, Vol. 2).

(b) Água

A Fig. 4.9 é o diagrama de fases da água. A curva de equilíbrio líquido-vapor, no diagrama, mostra como a pressão de vapor da água líquida varia com a temperatura. Ela também mostra como a temperatura de ebulição varia com a pressão: basta ler no gráfico a abscissa em que a pressão de vapor corresponde à pressão atmosférica prevalecente. A curva de equilíbrio sólido-líquido mostra como a temperatura de fusão se altera com a pressão. Por ela ser quase vertical, mostra a necessidade de pressões muito grandes para provocar modificações significativas da temperatura de fusão. Observe que a curva tem um coeficiente angular negativo (é inclinada para a esquerda) até cerca de 2 kbar, significando que a temperatura de fusão diminui com a elevação da pressão. A razão deste comportamento pouco comum é a diminuição de volume que ocorre na fusão, o que favorece a transformação do sólido em líquido à medida que a pressão se eleva. A diminuição de volume na fusão do gelo é o resultado de a estrutura molecular do gelo ser muito aberta: como é mostrado na Fig. 4.10, as moléculas de H_2O se mantêm afastadas, assim como juntas, graças às ligações de hidrogênio entre elas, e esta estrutura é parcialmente desfeita na fusão, tornando o líquido mais denso do que o sólido. Outras consequências das extensivas ligações de hidrogênio são o ponto de ebulição anomalamente elevado da água, para uma molécula com sua massa molar, e os valores elevados da pressão crítica e temperatura crítica.

A Fig. 4.9 mostra que a água tem uma fase líquida, mas várias fases sólidas diferentes do gelo comum ("gelo I"). Algumas dessas fases fundem em temperaturas altas. O gelo VII, por exemplo, funde a 100°C, mas só existe acima de 25 kbar. Duas novas fases, gelo XIII e gelo XIV, foram identificadas em 2006 a −160°C, mas a elas não foram ainda alocadas regiões no diagrama de fases. Observe que existem outros pontos triplos além do da coexistência de vapor, líquido e gelo I. Cada um desses pontos triplos ocorre em pressão e temperatura bem definidas e invariantes. As fases sólidas do gelo são diferentes devido

à distribuição diferente das moléculas de água: sob a influência de pressões muito elevadas, as ligações hidrogênio entre as moléculas se modificam pelas tensões mecânicas e as moléculas de H_2O assumem arranjos diferentes. Estes polimorfos de gelo podem ser responsáveis pelo avanço das geleiras; o gelo no fundo das geleiras sofre a ação de pressões muito elevadas, pois ele repousa sobre fragmentos pontiagudos de rochas.

(c) Hélio

Quando se considera o hélio a baixas temperaturas, é necessário distinguir entre os isótopos ^3He e ^4He. O diagrama de fases do hélio-4 é visto na Fig. 4.11. O hélio tem comportamento pouco comum nas temperaturas baixas, pois sua massa é muito pequena e seu pequeno número de elétrons leva a que estes interajam muito pouco com seus vizinhos. Por exemplo, as fases sólido e vapor nunca estão em equilíbrio, por mais baixa que seja a temperatura: os átomos de He são tão leves que, em temperaturas muito baixas, vibram com movimentos de amplitude tão grande que o sólido não consegue se manter estruturado. O hélio sólido pode ser obtido, mas somente quando os átomos são forçados a se manterem juntos pela aplicação de uma pressão externa. Os isótopos do hélio se comportam de forma diferente por questões quantomecânicas que serão discutidas na Parte 2 deste livro.

O hélio-4 puro tem duas fases líquidas. A fase assinalada no diagrama como He-I comporta-se semelhante a um líquido normal. A outra fase, o He-II, é um **superfluido**; é chamado assim porque ele escoa sem viscosidade.[1] Desde que descartemos as substâncias líquidas cristalinas, discutidas no *Impacto I5.2*, o hélio é a única substância conhecida com uma curva de equilíbrio líquido-líquido, mostrada como a **linha λ** (linha lambda) na Fig. 4.11.

O diagrama de fases do hélio-3 é diferente do diagrama de fases do hélio-4, mas há também uma fase superfluida. O hélio-3 é bastante peculiar, pois a fusão é exotérmica ($\Delta_{fus}H < 0$) e, portanto (a partir de $\Delta_{fus}S = \Delta_{fus}H/T_f$), a entropia do líquido é menor do que a do sólido no ponto de fusão.

IMPACTO NA ENGENHARIA E NA TECNOLOGIA

I4.1 Fluidos supercríticos

O dióxido de carbono supercrítico, CO_2sc, tornou-se o centro das atenções em um número cada vez maior de processos que requerem o uso de solventes. A temperatura e a pressão críticas do CO_2, 304,2 K (31,0°C) e 72,9 atm, respectivamente, são facilmente obtidas; ele é barato e pode ser facilmente reciclado. A massa específica do CO_2sc no seu ponto crítico é de 0,45 g cm^{-3}. Entretanto, as propriedades de transporte de fluidos supercríticos (seu comportamento em termos de difusão, viscosidade e condutividade térmica) dependem fortemente de sua massa específica, que por sua vez é muito sensível à pressão e à temperatura. Por exemplo, a massa específica pode ser ajustada de forma a assumir um valor mais próximo ao da massa específica de um gás (0,1 g cm^{-3}) ou ao da massa específica de um líquido (1,2 g cm^{-3}). Uma regra prática simples é que a solubilidade de um soluto é uma função exponencial da massa específica do fluido supercrítico, de forma que um pequeno aumento na pressão, particularmente em torno do ponto crítico, pode ter um grande efeito na solubilidade. Como a permissividade relativa (constante dielétrica) de um fluido supercrítico é muito sensível à pressão e temperatura, é possível conduzir uma reação em condições polares ou apolares sem mudar o solvente, de modo que o efeito do solvente possa ser investigado.

Uma grande vantagem do CO_2sc é de não deixar resíduos nocivos após ter sido evaporado. Este fato, juntamente com sua baixa temperatura crítica, faz com que o CO_2sc seja o solvente ideal no processamento de alimentos e na produção de fármacos. É usado, por exemplo, para remover a cafeína do café ou gorduras do leite. O fluido supercrítico também vem sendo crescentemente utilizado na lavagem a seco, o que evita o uso de substâncias carcinogênicas e de hidrocarbonetos clorados, altamente nocivos ao meio ambiente.

O CO_2sc vem sendo usado desde os anos sessenta como fase móvel em *cromatografia fluida supercrítica* (sigla inglesa SFC), que foi preterida pela técnica, mais conveniente, da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Entretanto, observa-se um novo interesse na SFC, pois existem separações possíveis com esta técnica, como a separação de lipídios e fosfolipídios, que não são possíveis usando HPLC. Amostras tão pequenas

[1] Trabalhos recentes sugerem que a água também pode ter uma fase líquida superfluida.

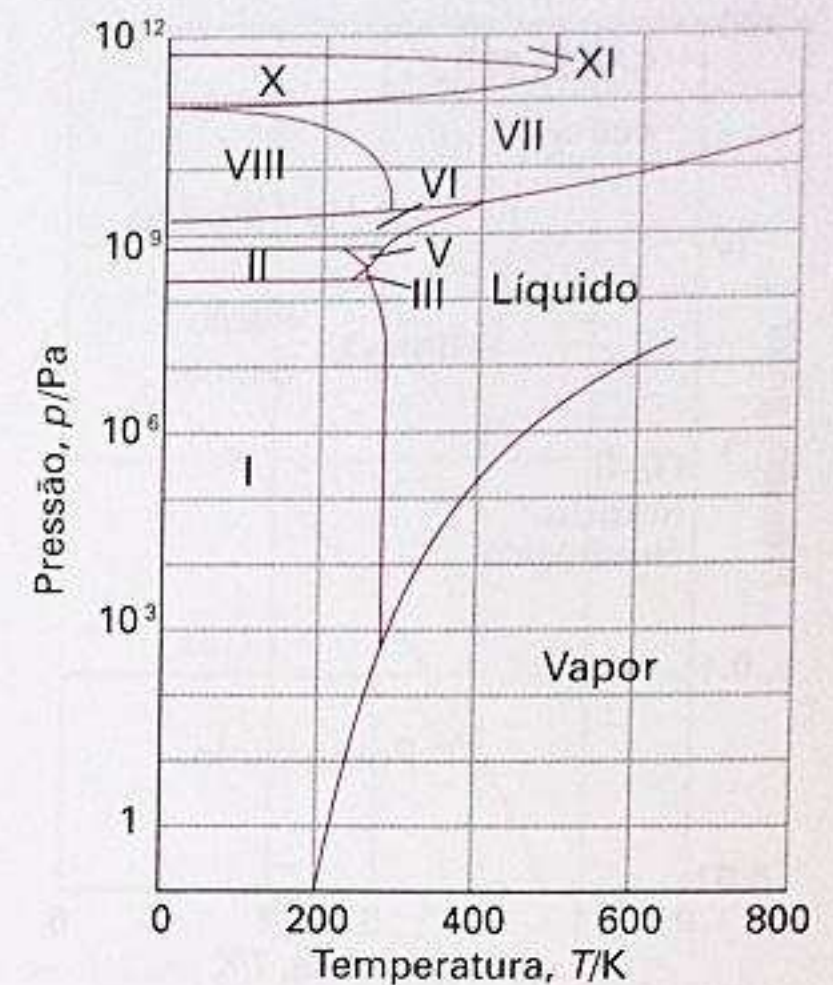



Fig. 4.9 Diagrama de fases experimental da água mostrando as diferentes fases sólidas.

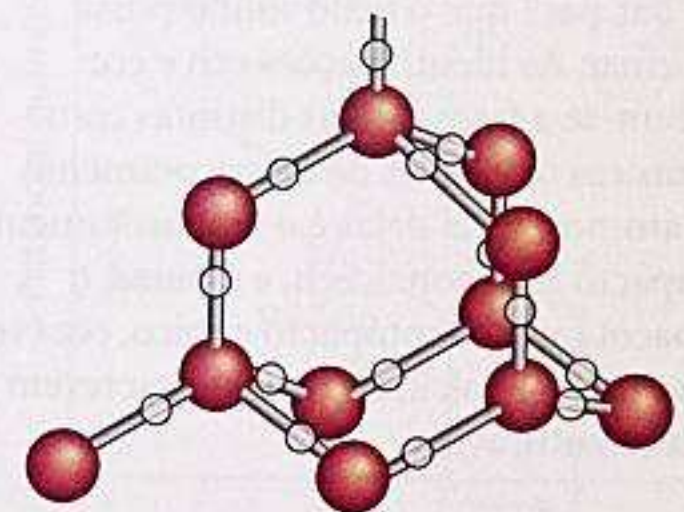



Fig. 4.10 Um fragmento da estrutura do gelo (gelo-I). Cada átomo de O está ligado, por ligações covalentes, a dois átomos de H e por duas ligações hidrogênio a um átomo de O vizinho, em um arranjo tetraédrico.

Um breve comentário

A diferença decorre dos spins nucleares dos isótopos serem diferentes e da regra imposta pelo princípio de exclusão de Pauli: o hélio-4 tem $I = 0$ e é um bóson, o hélio-3 tem $I = \frac{1}{2}$ e é um férmion.

Fig. 4.11 Diagrama de fases do hélio (^{4}He). A linha λ assinala as condições para as quais as duas fases líquidas do hélio estão em equilíbrio. O hélio II é um superfluido. Observe que a pressão deve ser superior a 20 bar para que o hélio sólido possa se formar. As identificações ech e ecc referem-se a fases sólidas distintas com estruturas diferentes de empacotamento dos átomos: uma delas é o empacotamento compacto hexagonal, ech, e a outra, o empacotamento compacto cúbico, ecc (veja a Seção 19.5, Vol. 2, na qual se descrevem estas estruturas).

quanto 1 pg podem ser analisadas. A grande vantagem da SFC é que os coeficientes de difusão em fluidos supercríticos são uma ordem de grandeza maiores que em líquidos. Assim, há menos resistência à transferência de solutos através da coluna, resultando em separações rápidas ou de maior resolução.

O problema principal com o CO_2sc é que ele não é um bom solvente, e é necessário o uso de surfactantes para induzir alguns solutos de interesse a se dissolverem. De fato, a lavagem a seco que usa CO_2sc depende da disponibilidade de surfactantes baratos; o mesmo acontece quanto ao uso do CO_2sc como solvente de catalisadores homogêneos, como os complexos dos metais d. Há em princípio duas formas de se resolver o problema da solubilização. Uma solução é usar estabilizantes poliméricos fluorados ou à base de siloxano, que permitem a ocorrência de reações de polimerização no CO_2sc. A desvantagem destes estabilizantes para o uso comercial é o seu preço. Uma alternativa muito mais barata é o uso de copolímeros de poli(éter-carbonato). Os copolímeros ficam mais solúveis no CO_2sc ajustando-se a razão entre os grupos éter e carbonato.

A temperatura crítica da água é 374°C, e sua pressão crítica é 218 atm. As condições de uso da H_2Osc são, portanto, muito mais drásticas que as do CO_2sc, e as propriedades do fluido são altamente sensíveis à pressão. Assim, à medida que a massa específica da H_2Osc diminui, as características de uma solução mudam de uma solução aquosa para uma solução não aquosa, e eventualmente para uma solução gasosa. Uma consequência é que o mecanismo de uma reação pode mudar de iônico para por radicais.

Aspectos termodinâmicos das transições de fase

Como vimos, o critério termodinâmico do equilíbrio de fases é a igualdade do potencial químico em cada fase. Para um sistema com um componente, o potencial químico é o mesmo que a energia de Gibbs molar de cada fase. Como já sabemos como a energia de Gibbs varia com a temperatura e com a pressão (Seção 3.9), podemos esperar sermos capazes de deduzir como o equilíbrio entre as fases se altera quando as condições sobre o sistema são modificadas.

4.4 A dependência entre a estabilidade e as condições do sistema

Pontos fundamentais **(a) O potencial químico de uma substância diminui com o aumento da temperatura a uma velocidade determinada por sua entropia molar. (b) O potencial químico de uma substância aumenta com o aumento da pressão a uma velocidade determinada por seu volume molar. (c) Quando a pressão sobre uma fase condensada aumenta, sua pressão de vapor também aumenta.**

Nas temperaturas baixas, e desde que a pressão não seja muito baixa, a fase sólida de uma substância tem um potencial químico menor que o das outras fases e é, portanto, a fase mais estável. Entretanto, como os potenciais químicos das fases se alteram com a temperatura, e se alteram de maneiras diferentes, é possível que, ao se elevar a temperatura, o potencial químico de outra fase (uma outra fase sólida, ou a fase líquida ou a fase vapor) fique mais baixo do que o potencial da fase sólida. Quando isto ocorre, há uma transição para a segunda fase, desde que não haja impedimento cinético.

(a) Dependência da estabilidade de fase com a temperatura

A dependência da energia de Gibbs com a temperatura se exprime em termos da entropia do sistema através da Eq. 3.53 ($(\partial G/\partial T)_p = -S$). Como o potencial químico de uma substância pura é a energia de Gibbs molar da substância, vem que

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S_m \qquad \text{Variação do potencial químico com } T \qquad (4.2)$$

Esta relação mostra que, quando a temperatura se eleva, o potencial químico de uma substância pura diminui: $S_m > 0$ para todas as substâncias, de modo que o coeficiente angular da curva de μ contra T é sempre negativo.

Fig. 4.12 Dependência esquemática do potencial químico das fases sólida, líquida e gasosa de uma substância pura com a temperatura (na realidade as curvas não são retilíneas). A fase que tiver o menor potencial químico, numa certa temperatura, é a mais estável nesta temperatura. As temperaturas de transição, as de fusão e de ebulição (T_f e T_{eb}, respectivamente), são as temperaturas em que os potenciais químicos de duas fases são iguais.

A Eq. 4.2 mostra que o coeficiente angular da curva de μ contra a temperatura é maior (a curva é mais inclinada) para os gases do que para os líquidos, pois $S_m(g) > S_m(l)$. O coeficiente angular da curva de um líquido também é maior do que para a do sólido, pois quase sempre $S_m(l) > S_m(s)$. Estas características estão ilustradas na Fig. 4.12. O

coeficiente angular negativo maior da curva do μ(l) do que da curva do μ(s) faz com que, numa temperatura suficientemente elevada, a curva do líquido fique abaixo da do sólido (a fase líquida torna-se mais estável): o sólido funde. O potencial químico da fase gasosa tem uma curva muito inclinada para baixo quando a temperatura se eleva (pois a entropia molar do vapor é muito grande), e pode atingir uma temperatura em que a curva é a mais baixa de todas. O gás então é a fase estável e a vaporização é espontânea.

(b) A resposta da fusão à pressão aplicada

A maior parte das substâncias puras funde a uma temperatura mais elevada quando sujeita a uma pressão maior do que a atmosférica. Tudo se passa como se o aumento de pressão impedisse a formação da fase líquida menos densa. Exceções a este comportamento incluem a água, na qual o líquido é mais denso do que o sólido. A aplicação de pressão à água favorece a formação da fase líquida. Isto é, a água congela em uma temperatura mais baixa quando está sob pressão.

Podemos explicar a resposta das temperaturas de fusão à pressão como segue. A variação do potencial químico com a pressão se exprime (a partir da segunda equação da Eq. 3.53) por

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m \qquad \text{Variação do potencial químico com } p \qquad (4.3)$$

Esta equação mostra que o coeficiente angular da curva do potencial químico contra a pressão é igual ao volume molar da substância. Uma elevação de pressão eleva o potencial químico de qualquer substância pura (pois $V_m > 0$). Na maioria dos casos, $V_m(\text{l}) > V_m(\text{s})$ e a equação prevê que uma elevação de pressão provoca uma elevação do potencial químico do líquido maior do que a do sólido. Como mostra a Fig. 4.13a, o efeito da pressão, neste caso, é elevar ligeiramente a temperatura de fusão. Para a água, porém, $V_m(\text{l}) < V_m(\text{s})$, e um aumento de pressão provoca elevação maior do potencial químico do sólido do que a do líquido. Neste caso, a temperatura de fusão sofre ligeiro abaixamento (Fig. 4.13b).

Fig. 4.13 A dependência entre o potencial químico de uma substância e a pressão varia em função do volume molar da fase. As curvas mostram, esquematicamente, o efeito da elevação da pressão sobre o potencial químico das fases sólida e líquida (na realidade as curvas não são retilíneas) e os efeitos correspondentes sobre o ponto de fusão. (a) Neste caso o volume molar do sólido é menor do que o do líquido e μ(s) aumenta menos do que μ(l). Como consequência, a temperatura de fusão se eleva. (b) Agora o volume molar do sólido é maior do que o do líquido (como na água), e μ(s) aumenta mais do que μ(l). Neste caso, a temperatura de fusão abaixa.

Exemplo 4.1 *Efeito da pressão sobre o potencial químico*

Calcule o efeito sobre o potencial químico do gelo e sobre o da água, da elevação da pressão de 1,00 bar a 2,00 bar, a 0°C. A massa específica do gelo é 0,917 g cm^{-3} e a da água líquida é 0,999 g cm^{-3}, nas condições mencionadas.

Método Pela Eq. 4.3 sabemos que a variação do potencial químico de uma substância incompressível quando a pressão se altera de Δp é $\Delta\mu = V_m\Delta p$. Portanto, para resolver o problema precisamos saber os volumes molares das duas fases da água. Estes valores calculam-se pela massa específica, ρ, e pela massa molar, M, usando-se $V_m = M/\rho$. Usaremos, portanto, a expressão $\Delta\mu = M\Delta p/\rho$.

Resposta A massa molar da água é 18,02 g mol^{-1} ($1{,}802 \times 10^{-2}$ kg mol^{-1}); portanto,

$$\Delta\mu(\text{gelo}) = \frac{(1{,}802\times10^{-2}\ \text{kg mol}^{-1})\times(1{,}00\times10^{5}\ \text{Pa})}{917\ \text{kg m}^{-3}} = +1{,}97\ \text{J mol}^{-1}$$

$$\Delta\mu(\text{água}) = \frac{(1{,}802\times10^{-2}\ \text{kg mol}^{-1})\times(1{,}00\times10^{5}\ \text{Pa})}{999\ \text{kg m}^{-3}} = +1{,}80\ \text{J mol}^{-1}$$

Interpretamos os resultados numéricos da seguinte maneira: o potencial químico do gelo cresce mais significativamente do que o da água, de modo que se o gelo e a água estiverem inicialmente em equilíbrio a 1 bar haverá tendência de o gelo fundir-se a 2 bar.

Exercício proposto 4.1 Calcule o efeito do aumento de pressão de 1 bar sobre as fases líquida e sólida em equilíbrio do dióxido de carbono (massa molar 44,0 g mol^{-1}), com as massas específicas de 2,35 g cm^{-3} e 2,50 g cm^{-3}, respectivamente.
[$\Delta\mu$(l) = +1,87 J mol^{-1}, $\Delta\mu$(s) = +1,76 J mol^{-1}; forma-se sólido]

(c) O efeito da pressão aplicada sobre a pressão de vapor

Quando se aplica pressão a uma fase condensada, a pressão de vapor da fase aumenta. Com efeito, as moléculas na fase condensada são expulsas da fase e escapam na forma de

Fig. 4.14 Pressão pode ser aplicada a uma fase condensada, seja (a) pela ação mecânica de um pistão ou (b) por um gás inerte de pressurização. Quando há pressão extra, a pressão de vapor da fase condensada aumenta.

um gás. É possível exercer pressão sobre uma fase condensada, seja mecanicamente ou mediante a ação de um gás inerte (Fig. 4.14). Neste último caso, a pressão de vapor é a pressão parcial do vapor em equilíbrio com a fase condensada, e a caracterizamos como a **pressão parcial de vapor** da substância. Uma complicação que pode aparecer (e que ignoraremos no momento) é que, se a fase condensada é um líquido, então o gás usado na pressurização pode se dissolver e alterar as propriedades do líquido. Outra complicação é a de as moléculas na fase gasosa atraírem as moléculas da fase líquida num efeito conhecido como **solvatação em fase gasosa**; nesse caso, ocorre a ligação de moléculas do líquido às moléculas da espécie química em fase gasosa.

Como mostrado na *Justificativa* a seguir, a relação quantitativa entre a pressão de vapor, p, quando um excesso de pressão ΔP é aplicado ao líquido, e a pressão de vapor, p^*, do líquido na ausência do excesso de pressão é a seguinte:

$$p = p^* e^{V_m(l)\Delta P/RT} \qquad (4.4)$$

Efeito da pressão aplicada ΔP sobre a pressão de vapor p

Esta equação mostra que a pressão de vapor aumenta quando a pressão que atua sobre a fase condensada aumenta.

Justificativa 4.2 *A pressão de vapor de um líquido pressurizado*

Para calcular a pressão de vapor de um líquido pressurizado aproveitamos o fato de que, no equilíbrio, os potenciais químicos do líquido e do seu vapor são iguais: $\mu(l) = \mu(g)$. Vem daí que qualquer alteração que preserve o equilíbrio provoca uma alteração em $\mu(l)$ que deve ser igual à alteração em $\mu(g)$; portanto, podemos escrever $d\mu(g) = d\mu(l)$. Quando a pressão P sobre o líquido aumenta de dP, o potencial químico do líquido muda para $d\mu(l) = V_m(l)dP$. O potencial químico do vapor muda para $d\mu(g) = V_m(g)dp$, onde dp é a variação da pressão de vapor que estamos tentando achar. Se o vapor for tratado como um gás perfeito, o volume molar pode ser escrito como $V_m(g) = RT/p$. A seguir, igualamos as variações dos potenciais químicos do vapor e do líquido:

$$\frac{RTdp}{p} = V_m(l)dP$$

Esta expressão pode ser integrada se soubermos os limites de integração.

Quando não há pressão extra sobre o líquido, P (a pressão que atua sobre o líquido) é igual à pressão de vapor normal, p^*; logo, quando $P = p^*$ tem-se que $p = p^*$. Quando existe uma pressão ΔP adicional sobre o líquido, de modo que $P = p + \Delta P$, a pressão de vapor é p (que queremos achar). Sendo pequeno o efeito da pressão sobre a pressão de vapor (como será o caso), uma boa aproximação é substituir o p em $p + \Delta P$ pelo próprio p^*, e tomar como limite superior da integral do segundo membro $p^* + \Delta P$. As integrações ficam, então:

$$RT\int_{p^*}^{p}\frac{dp}{p} = \int_{p^*}^{p^*+\Delta P} V_m(l)dP$$

Dividimos agora ambos os lados por RT e admitimos que o volume molar do líquido é o mesmo sobre a pequena faixa de pressões considerada:

$$\int_{p^*}^{p}\frac{dp}{p} = \frac{V_m(l)}{RT}\int_{p^*}^{p^*+\Delta P} dP$$

Então, as duas integrações são imediatas e levam a

$$\ln\frac{p}{p^*} = \frac{V_m(l)}{RT}\Delta P$$

que pode ser reescrita sob a forma da Eq. 4.4, pois $e^{\ln x} = x$.

• Uma breve ilustração

No caso da água, que tem massa específica de 0,997 g cm^{-3} a 25°C e, portanto, volume molar de 18,1 cm^3 mol^{-1}, quando submetida a um aumento de pressão de 10 bar (isto é, $\Delta P = 1,0 \times 10^6$ Pa),

$$\frac{V_m(l)\Delta P}{RT} = \frac{(1,81\times10^{-5}\ \text{m}^3\ \text{mol}^{-1})\times(1,0\times10^6\ \text{Pa})}{(8,3145\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1})\times(298\ \text{K})} = \frac{1,81\times1,0\times10}{8,3145\times298}$$

onde se usou 1 J = 1 Pa m^3. Segue que $p = 1,0073p^*$, um aumento de 0,73%. •

Exercício proposto 4.2 Calcule o efeito de um aumento de 100 bar na pressão sobre a pressão de vapor do benzeno, a 25°C. A massa específica do líquido, nesta temperatura, é 0,879 g cm^{-3}. [43%]

4.5 A localização das curvas de equilíbrio

Pontos fundamentais (a) A equação de Clapeyron é uma expressão para o coeficiente angular de uma curva de equilíbrio. (b) A equação de Clapeyron fornece uma expressão para o coeficiente angular da curva de equilíbrio sólido-líquido em termos da entalpia de fusão. (c) A equação de Clausius-Clapeyron é uma aproximação que relaciona o coeficiente angular da curva de equilíbrio líquido-vapor com a entalpia de vaporização. (d) O coeficiente angular da curva de equilíbrio sólido-vapor é relacionado de forma semelhante à entalpia de sublimação.

Podemos achar a localização exata das curvas de equilíbrio – isto é, das curvas cujos pontos dão as pressões e temperaturas em que duas fases coexistem em equilíbrio – fazendo uso do fato de que, quando duas fases estão em equilíbrio, seus potenciais químicos são iguais. Ou seja, quando as fases α e β estão em equilíbrio,

$$\mu(\alpha; p,T) = \mu(\beta; p,T) \tag{4.5}$$

A resolução explícita desta equação para p em função de T leva à equação da curva de equilíbrio.

(a) Coeficiente angular das curvas de equilíbrio

É mais fácil discutir as curvas de equilíbrio em termos dos seus coeficientes angulares, ou seja, da derivada $\mathrm{d}p/\mathrm{d}T$. Façamos p e T se alterarem infinitesimalmente, de modo que as fases α e β, inicialmente em equilíbrio, continuem em equilíbrio. Os potenciais químicos das duas fases são inicialmente iguais (pois, inicialmente, as fases estão em equilíbrio). Os potenciais químicos continuam iguais quando as condições se alteram e passam para um ponto vizinho, sobre a curva de equilíbrio, no qual as duas fases continuam em equilíbrio (Fig. 4.15). Portanto, as variações dos potenciais químicos das duas fases são iguais e podemos escrever, $\mathrm{d}\mu(\alpha) = \mathrm{d}\mu(\beta)$. Como, através da Eq. 3.52 ($\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T$), sabemos que $\mathrm{d}\mu = -S_m\mathrm{d}T + V_m\mathrm{d}p$ para cada uma das fases, segue que

$$-Sm(\alpha)\mathrm{d}T + Vm(\alpha)\mathrm{d}p = -Sm(\beta)\mathrm{d}T + Vm(\beta)\mathrm{d}p$$

em que $S_m(\alpha)$ e $S_m(\beta)$ são as entropias molares das fases, e $V_m(\alpha)$ e $V_m(\beta)$ são os respectivos volumes molares. Daí,

$$\{Vm(\beta) - Vm(\alpha)\}\mathrm{d}p = \{Sm(\beta) - Sm(\alpha)\}\mathrm{d}T$$

que se transforma na **equação de Clapeyron:**

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_{trs}S}{\Delta_{trs}V} \tag{4.6}$$

Equação de Clapeyron

Nesta expressão, $\Delta_{trs}S = S_m(\beta) - S_m(\alpha)$ e $\Delta_{trs}V = V_m(\beta) - V_m(\alpha)$ são as variações de entropia e de volume na transição, respectivamente. A equação de Clapeyron é uma expressão exata para o coeficiente angular da curva de equilíbrio e aplica-se a qualquer curva de equilíbrio de duas fases de uma substância pura. Ela implica que podemos usar dados termodinâmicos para prever os diagramas de fases e compreender as suas formas. Uma aplicação mais prática é prever como os pontos de fusão e de ebulição se modificam devido à aplicação de pressão.

(b) A curva de equilíbrio sólido-líquido

A fusão é acompanhada por uma variação de entalpia molar $\Delta_{fus}H$ e ocorre a uma temperatura T. A entropia molar de fusão em T é, portanto, $\Delta_{fus}H/T$ (Seção 3.3), e a equação de Clapeyron se escreve

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_{fus}H}{T\Delta_{fus}V} \tag{4.7}$$

Coeficiente angular da curva de equilíbrio sólido-líquido

em que $\Delta_{fus}V$ é a variação do volume molar que ocorre na fusão. A entalpia de fusão é positiva (a única exceção conhecida é a do hélio-3) e a variação de volume é, na maioria dos casos, positiva e sempre pequena. Consequentemente, o coeficiente angular $\mathrm{d}p/\mathrm{d}T$ é grande e, em geral, positivo (Fig. 4.16).

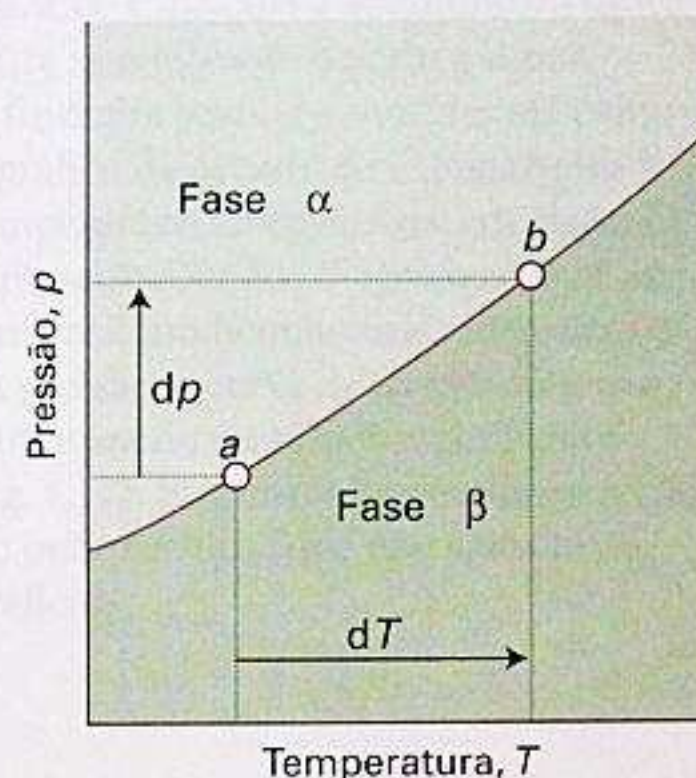



Fig. 4.15 Quando se aplica pressão a um sistema com duas fases em equilíbrio (em *a*), o equilíbrio é perturbado. Para ele ser restabelecido é preciso alterar a temperatura, fazendo o sistema deslocar-se para o ponto *b*. Então há uma relação entre $\mathrm{d}p$ e $\mathrm{d}T$ que assegura que o sistema permanece em equilíbrio quando as duas variáveis se alteram.

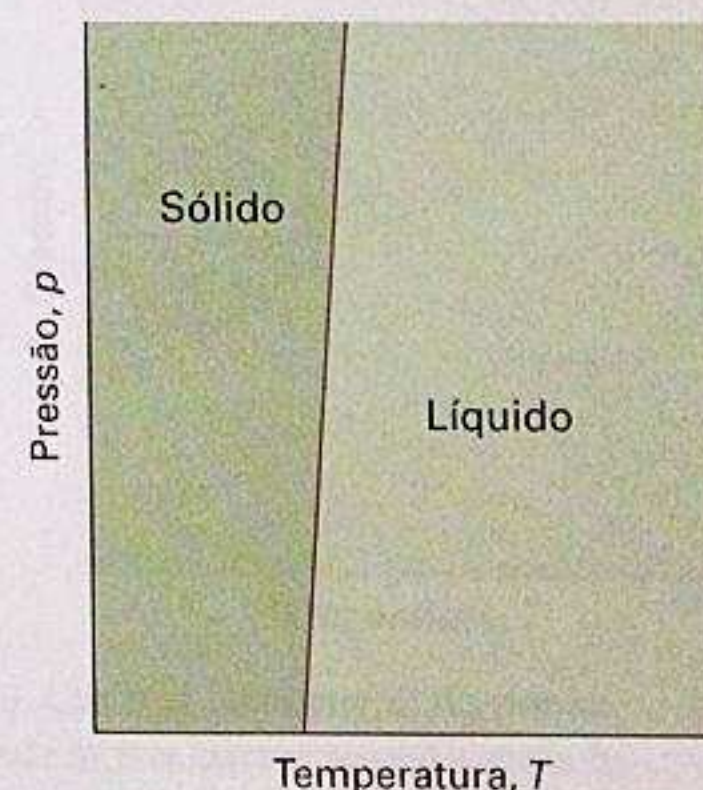



Fig. 4.16 Uma curva de equilíbrio típica entre as regiões de sólido e líquido é fortemente inclinada. Esta inclinação implica que, quando a pressão se eleva, a temperatura de fusão também se eleva. A maioria das substâncias exibe este comportamento.

A expressão da curva de equilíbrio pode ser obtida pela integração de dp/dT, admitindo-se que $\Delta_{fus}H$ e $\Delta_{fus}V$ variam muito pouco com a temperatura e com a pressão e que eles podem ser considerados como constantes. Então, se T^* é a temperatura de fusão na pressão p^*, e T a temperatura de fusão na pressão p, a integração é

$$\int_{p^*}^{p} dp = \frac{\Delta_{fus}H}{\Delta_{fus}V}\int_{T^*}^{T}\frac{dT}{T}$$

Portanto, a equação aproximada da curva de equilíbrio sólido-líquido é

Um breve comentário
Cálculos envolvendo logaritmos naturais frequentemente se tornam mais simplificados se observarmos que $\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3\cdots$ (desde que $-1 < x < 1$). Se $x \ll 1$, uma boa aproximação é $\ln(1+x) \approx x$.

$$p = p^* + \frac{\Delta_{fus}H}{\Delta_{fus}V}\ln\frac{T}{T^*} \tag{4.8}$$

Esta equação foi deduzida, pela primeira vez, por outro Thomson, James Thomson, irmão de William Thomson, Lorde Kelvin. Quando T não é muito diferente de T^*, o logaritmo pode ser aproximado por

$$\ln\frac{T}{T^*} = \ln\left(1 + \frac{T-T^*}{T^*}\right) \approx \frac{T-T^*}{T^*}$$

Portanto,

$$p = p^* + \frac{\Delta_{fus}H}{T^*\Delta_{fus}V}(T-T^*) \tag{4.9}$$

Esta é a equação de uma reta com coeficiente angular muito grande, no plano de p contra T (como na Fig. 4.16).

(c) A curva de equilíbrio líquido-vapor

A entropia de vaporização na temperatura T é igual a $\Delta_{vap}H/T$; a equação de Clapeyron para a curva de equilíbrio líquido-vapor é, portanto,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{T\Delta_{vap}V} \tag{4.10}$$

Coeficiente angular da curva de equilíbrio líquido-vapor

A entalpia de vaporização é positiva, e $\Delta_{vap}V$ é grande e positivo. Portanto, dp/dT é positiva, mas tem valor muito menor do que na curva de equilíbrio sólido-líquido. Logo, dT/dp é grande e a temperatura de ebulição é mais sensível à pressão do que a temperatura de fusão.

Exemplo 4.2 *Efeito da pressão sobre o ponto de ebulição*

Estime o efeito típico do aumento de pressão sobre o ponto de ebulição de um líquido.

Método Para usar a Eq. 4.10 precisamos estimar o lado direito da equação. No ponto de ebulição, o termo em $\Delta_{vap}H/T$ é a constante da regra de Trouton (Seção 3.3b). Como o volume molar do gás é muito maior do que o volume molar do líquido, podemos escrever $\Delta_{vap}V = V_m(g) - V_m(l) \approx V_m(g)$ e considerar $V_m(g)$ como o volume molar de um gás perfeito (pelo menos nas pressões baixas).

Resposta A constante da regra de Trouton é 85 J K^{-1} mol^{-1}. O volume molar de um gás perfeito é cerca de 25 dm^3 mol^{-1} a 1 atm e em temperatura pouco superior à ambiente. Portanto,

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{85\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}}{2{,}5\times10^{-2}\ \mathrm{m^3\,mol^{-1}}} = 3{,}4\times10^3\ \mathrm{Pa\,K^{-1}}$$

Usamos 1 J = 1 Pa m^3. O resultado obtido corresponde a 0,034 atm K^{-1}, e então dT/dp = 29 K atm^{-1}. Portanto, para uma variação da pressão de +0,1 atm espera-se uma variação aproximada de +3 K na temperatura de ebulição.

Exercício proposto 4.3 Estime dT/dp para a água no seu ponto de ebulição normal aproveitando a informação da Tabela 3.2 e usando $V_m(g) = RT/p$. [28 K atm^{-1}]

Uma vez que o volume molar de um gás é muito maior do que o volume molar de um líquido, podemos escrever $\Delta_{vap}V \approx V_m(g)$ (veja o *Exemplo 4.2*). Além disso, se o com-

portamento do gás for o de um gás perfeito, $V_m(g) = RT/p$. Estas duas aproximações transformam a equação exata de Clapeyron em

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{T(RT/p)}$$

que pode ser rearranjada na chamada **equação de Clausius-Clapeyron** para a variação da pressão de vapor com a temperatura:

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{RT^2}$$ Equação de Clausius-Clapeyron (4.11)

(Usamos, nesta equação, $dx/x = d\ln x$.) Semelhantemente à equação de Clapeyron, a equação de Clausius-Clapeyron é importante para o entendimento dos diagramas de fases, particularmente para a localização e a forma das curvas de equilíbrio líquido-vapor e sólido-vapor. Ela nos permite prever como a pressão de vapor varia com a temperatura e como a temperatura de ebulição varia com a pressão. Por exemplo, se admitirmos, também, que a entalpia de vaporização é independente da temperatura, podemos integrar a equação da seguinte maneira:

$$\int_{\ln p^*}^{\ln p} d\ln p = \frac{\Delta_{vap}H}{R}\int_{T^*}^{T}\frac{dT}{T^2} = -\frac{\Delta_{vap}H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)$$

na qual p^* é a pressão de vapor na temperatura T^*, e p é a pressão de vapor na temperatura T. Portanto, como a integral na esquerda é dada por $\ln(p/p^*)$, as duas pressões de vapor estão relacionadas como a seguir:

$$p = p^* e^{-\chi} \qquad \chi = \frac{\Delta_{vap}H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right) \qquad (4.12)$$

A representação gráfica da Eq. 4.12 é a curva de equilíbrio líquido-vapor mostrada na Fig. 4.17. Esta curva não ultrapassa a temperatura crítica T_c, pois acima desta temperatura não existe a fase líquida.

Fig. 4.17 Uma curva de equilíbrio típica entre as regiões de líquido e vapor. A fronteira pode ser considerada como o gráfico da pressão de vapor contra a temperatura. Observe que, em algumas representações dos diagramas de fases, em que é usada uma escala logarítmica da pressão, a curva de equilíbrio tem a curvatura no sentido inverso (veja a Fig. 4.11). Esta curva de equilíbrio termina no ponto crítico (que não aparece no gráfico).

Uma nota sobre a boa prática Como funções exponenciais são muito sensíveis, constitui-se numa boa prática realizar os cálculos numéricos, semelhantes aos que foram feitos anteriormente, sem avaliar as etapas intermediárias e usar valores arredondados.

• Uma breve ilustração

A Eq. 4.12 pode ser usada para estimar a pressão de vapor de um líquido em qualquer temperatura a partir do ponto normal de ebulição, ou seja, da temperatura em que a pressão de vapor é 1 atm (101 kPa). Para o benzeno, o ponto normal de ebulição é 80°C (353 K) e $\Delta_{vap}H^{\ominus} = 30{,}8$ kJ mol^{-1} (obtida da Tabela 2.3). Calculamos a pressão de vapor a 20°C (293 K) escrevendo

$$\chi = \frac{3{,}08\times10^4\ \mathrm{J\ mol^{-1}}}{8{,}3145\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}}\left(\frac{1}{293\ \mathrm{K}} - \frac{1}{353\ \mathrm{K}}\right) = \frac{3{,}08\times10^4}{8{,}3145}\left(\frac{1}{293} - \frac{1}{353}\right)$$

e substituindo este valor na Eq. 4.12 com $p^* = 101$ kPa. O resultado calculado é 12 kPa. O valor experimental é 10 kPa. •

(d) A curva de equilíbrio sólido-vapor

A única diferença entre este caso e o anterior é a substituição da entalpia de vaporização pela de sublimação, $\Delta_{sub}H$. Como esta entalpia é maior do que a de vaporização ($\Delta_{sub}H = \Delta_{fus}H + \Delta_{vap}H$), o uso da equação nos faz prever um coeficiente angular positivo maior para a curva de sublimação do que para a curva de vaporização em temperaturas semelhantes, o que ocorre nas vizinhanças do ponto em que elas se encontram, o ponto triplo (Fig. 4.18).

Fig. 4.18 Nas vizinhanças do ponto onde as três curvas se encontram (o ponto triplo), a curva de equilíbrio sólido-gás tem um coeficiente angular maior do que a curva de equilíbrio líquido-gás, pois a entalpia de sublimação é maior do que a de vaporização e as temperaturas que aparecem na equação de Clausius-Clapeyron, que dá o coeficiente angular das curvas, têm valores próximos.

4.6 Classificação de Ehrenfest para as transições de fase

Pontos fundamentais (a) Os diferentes tipos de transição de fase são identificados pelo comportamento das propriedades termodinâmicas na temperatura de transição. (b) A classificação revela o tipo de processo molecular que ocorre na temperatura de transição.

Há muitos tipos diferentes de transição de fase, incluindo os exemplos comuns de fusão e de vaporização e os menos comuns das transições sólido-sólido, condutor-supercondutor e fluido-superfluido. Veremos agora que é possível usar as propriedades termodinâmicas das substâncias, em especial o comportamento do potencial químico, para classificar as

Fig. 4.19 Variações das grandezas termodinâmicas que acompanham (a) uma transição de fase de primeira ordem e (b) uma transição de fase de segunda ordem.

transições de fase em diferentes tipos. O esquema de classificação foi proposto por Paul Ehrenfest e é conhecido como a **classificação de Ehrenfest**.

(a) A base termodinâmica

Muitas transições de fase comuns, como a fusão e a vaporização, são acompanhadas por variações da entalpia e do volume. Estas variações têm implicações nos coeficientes angulares das curvas dos potenciais químicos das fases, à esquerda e à direita da transição. Assim, na transição de uma fase α para outra fase β, temos

$$\left(\frac{\partial \mu(\beta)}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial \mu(\alpha)}{\partial p}\right)_T = V_m(\beta) - V_m(\alpha) = \Delta_{trs}V$$
$$\left(\frac{\partial \mu(\beta)}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \mu(\alpha)}{\partial T}\right)_p = -S_m(\beta) + S_m(\alpha) = -\Delta_{trs}S = -\frac{\Delta_{trs}H}{T_{trs}} \quad (4.13)$$

Como $\Delta_{trs}V$ e $\Delta_{trs}H$ são diferentes de zero na fusão e na vaporização, segue que nestas transições os coeficientes angulares das curvas dos potenciais químicos contra a pressão ou a temperatura são diferentes de um lado e do outro da transição (Fig. 4.19a). Em outras palavras, as derivadas primeiras dos potenciais químicos em relação à pressão ou à temperatura são descontínuas na transição.

Uma transição em que a derivada primeira do potencial químico em relação à temperatura é descontínua é classificada como uma **transição de fase de primeira ordem**. A capacidade calorífica a pressão constante, C_p, de uma substância é o coeficiente angular da curva da entalpia contra a temperatura. Numa transição de fase de primeira ordem, a entalpia H sofre uma variação finita numa variação infinitesimal de temperatura. Então, na transição, a capacidade calorífica é infinitamente grande. A razão física é que o calor provoca a transição em vez de aumentar a temperatura. Por exemplo, a água em ebulição mantém a temperatura constante, embora receba, continuamente, calor de uma fonte externa.

Uma **transição de fase de segunda ordem**, na classificação de Ehrenfest, é aquela em que a derivada primeira do potencial químico μ em relação à temperatura é contínua, mas a derivada segunda é descontínua. O coeficiente angular contínuo da curva de μ contra T (isto é, uma curva que tem a mesma inclinação em ambos os lados da transição) implica que o volume e a entropia (e, portanto, a entalpia) não se alteram na transição (Fig. 4.19b). A capacidade calorífica é descontínua na transição, mas não é infinitamente grande. Um exemplo de transição de segunda ordem é a transição do estado condutor para o supercondutor de metais em temperaturas baixas.[2]

---

[2] Um condutor metálico é uma substância com uma condutividade elétrica que diminui quando a temperatura aumenta. Um supercondutor é um sólido que conduz eletricidade sem resistência. Veja o Capítulo 19 (Vol. 2) para mais detalhes.

A denominação **transição λ** se aplica a uma transição de fase que não é de primeira ordem, mas cuja capacidade calorífica se torna infinita na temperatura de transição. Nos casos típicos, a capacidade calorífica do sistema com esta transição começa a crescer bem antes da temperatura de transição (Fig. 4.20), e a forma da curva da capacidade calorífica contra a temperatura é semelhante à forma da letra grega lambda. Este tipo de transição inclui as transições ordem-desordem nas ligas, o surgimento do ferromagnetismo e a transição fluido-superfluido no hélio líquido.

Fig. 4.20 A curva λ do hélio, onde a capacidade calorífica tende ao infinito. A forma da curva é a origem da denominação transição λ.

(b) Interpretação molecular

Transições de primeira ordem geralmente envolvem a realocação de átomos, moléculas ou íons com a consequente mudança nas energias das interações. Assim, a vaporização elimina as atrações entre as moléculas, e uma transição de fase de primeira ordem de um polimorfo iônico para outro (como na conversão da calcita a aragonita) envolve o ajustamento das posições relativas dos íons.

Um tipo de transição de segunda ordem está associado à modificação da simetria da estrutura cristalina de um sólido. Imaginemos que a configuração dos átomos num sólido seja a esquematizada na Fig. 4.21a, com uma dimensão (da célula unitária) maior do que as duas outras, que são iguais. Esta estrutura cristalina é classificada como tetragonal (veja a Seção 19.1, Vol. 2). Imaginemos, além disso, que as duas dimensões menores se modifiquem mais significativamente do que a dimensão maior, quando a temperatura aumenta. Pode acontecer que, num certo ponto, as três dimensões fiquem iguais. Neste ponto, o cristal tem uma simetria cúbica (Fig. 4.21b) e, em temperaturas mais altas, a expansão será uniforme nas três dimensões (pois deixa de haver diferença entre elas). Houve, então, uma transição da fase tetragonal → cúbica, mas esta transição não envolveu descontinuidade das energias de interação entre os átomos ou do volume que eles ocupavam e, por isso, não é uma transição de primeira ordem.

A transição ordem-desordem no latão β (CuZn) é um exemplo de transição λ. A fase estável a baixa temperatura tem uma estrutura ordenada em que se alternam átomos de Cu e de Zn. A fase estável a temperaturas altas é uma distribuição aleatória dos átomos (Fig. 4.22). Em $T = 0$ a ordem é perfeita, mas aparecem ilhas de desordem à medida que a temperatura se eleva. As ilhas se formam porque a transição é cooperativa, isto é, uma vez ocorrida a troca da posição de dois átomos é mais fácil que haja troca da posição dos átomos vizinhos. As ilhas aumentam de extensão e acabam por ocupar todo o cristal, na temperatura de transição (742 K). A capacidade calorífica aumenta quando a temperatura se aproxima da temperatura de transição, pois graças à natureza cooperativa da transição o calor fornecido é cada vez mais empregado para provocar a transição de fase do que para ser armazenado como movimento térmico.

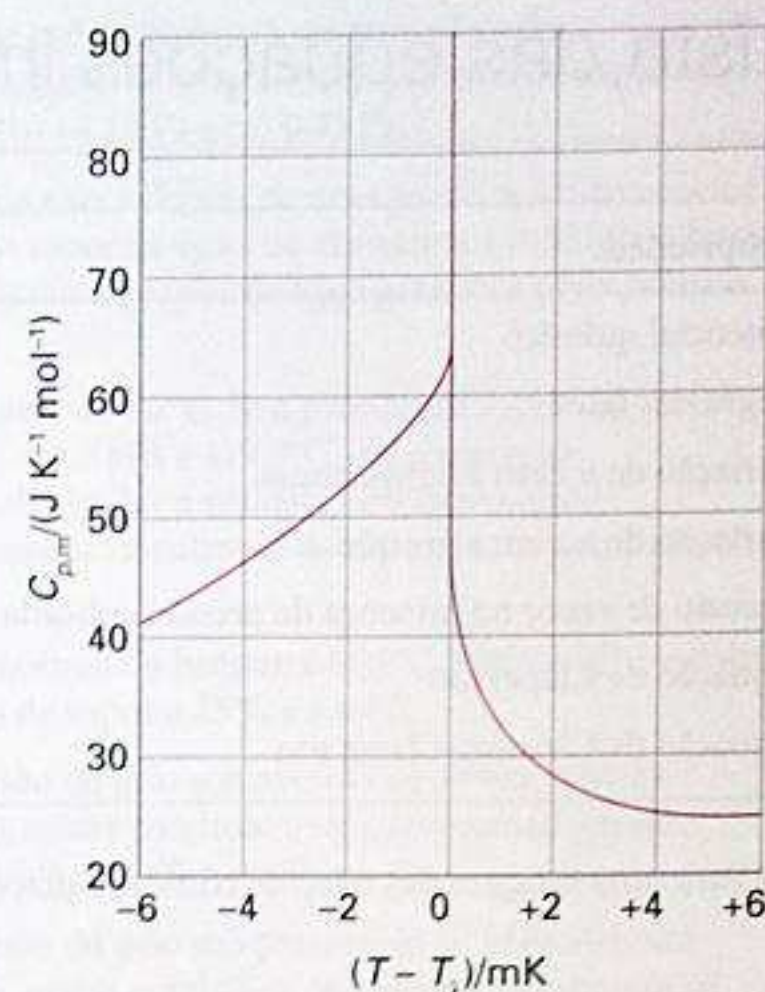
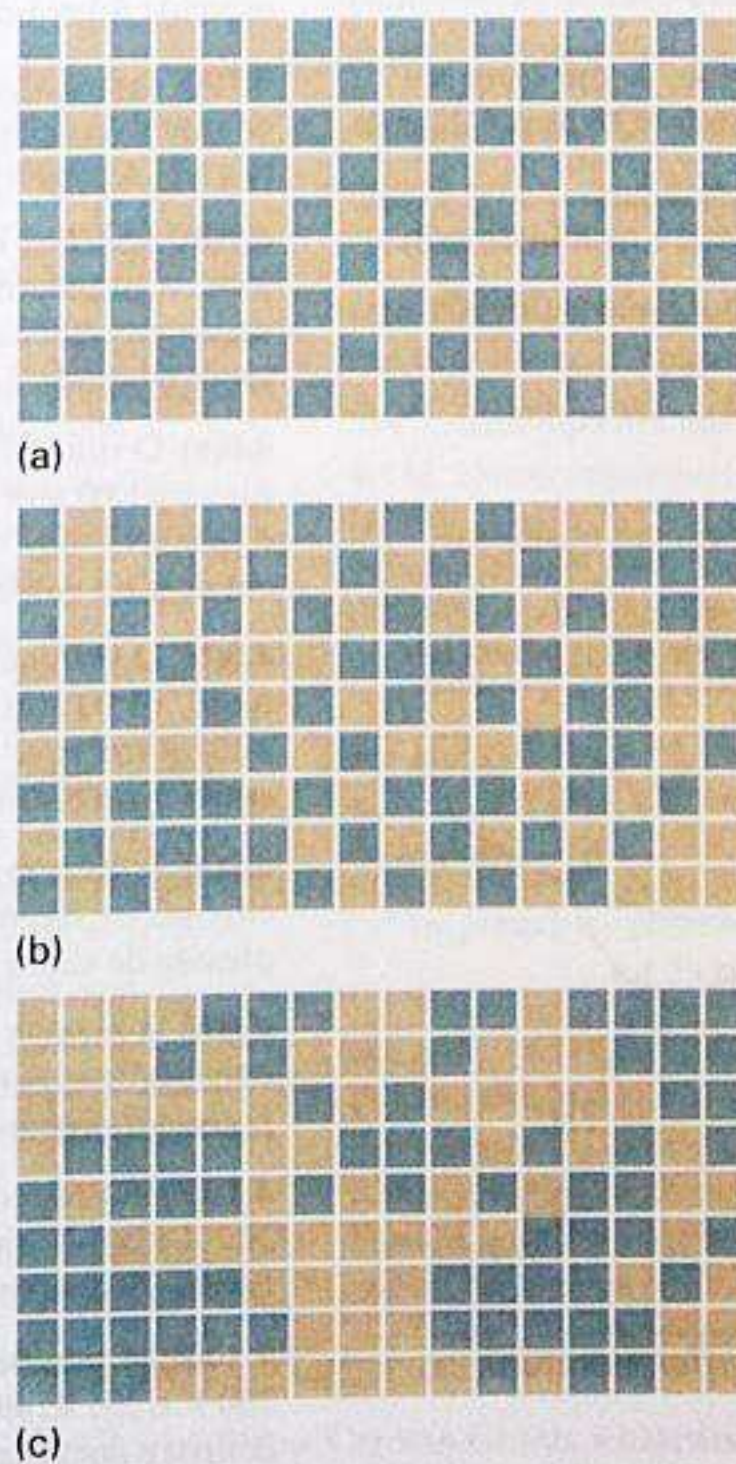
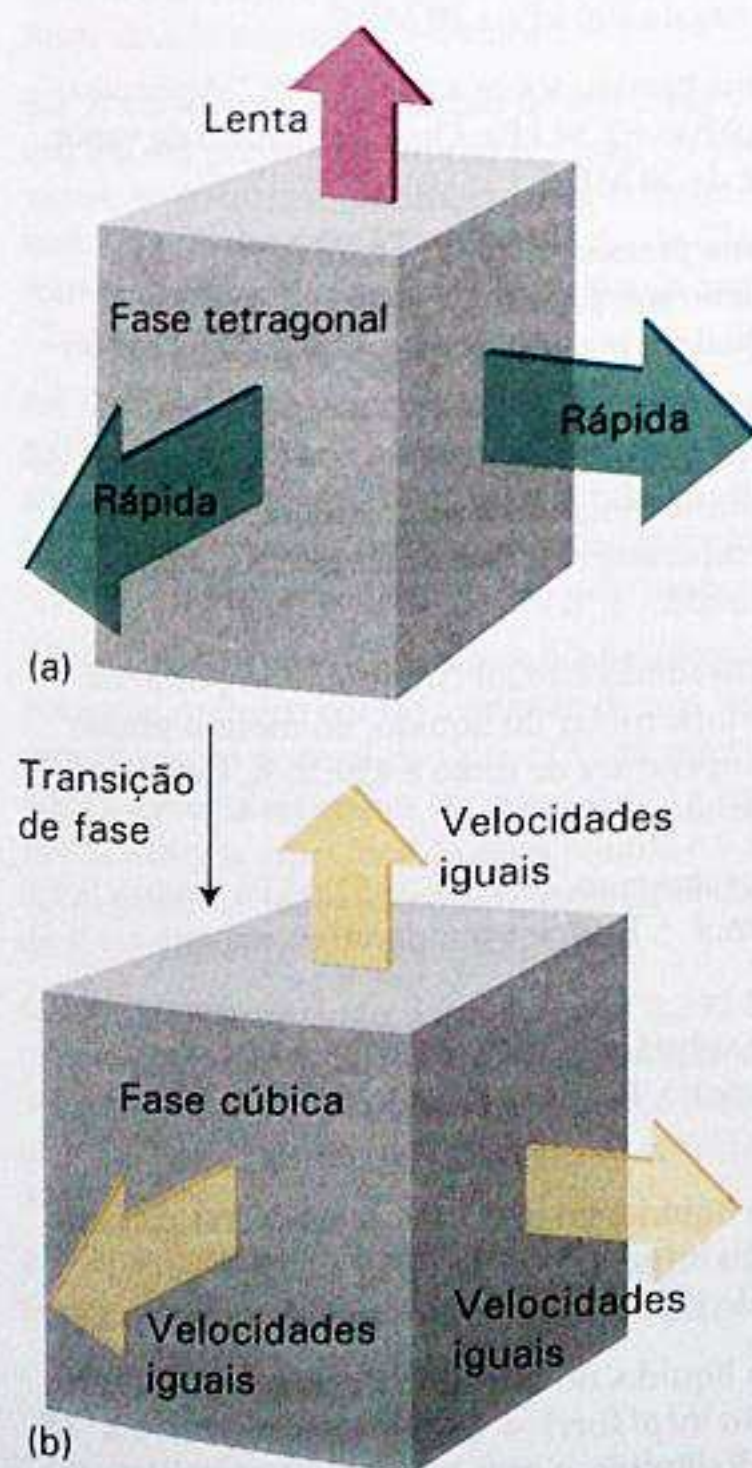



Fig. 4.21 (À esquerda) Uma versão de uma transição de fase de segunda ordem em que (a) uma fase tetragonal se expande mais rapidamente em duas direções do que numa terceira e, consequentemente, atinge uma configuração cúbica. (b) A expansão passa a ser uniforme nas três dimensões com a elevação da temperatura. Não há reestruturação dos átomos na temperatura de transição e, por isso, a entalpia da transição é nula.

Fig. 4.22 (À direita) Transição ordem-desordem. (a) Em $T = 0$, há ordem perfeita, com átomos diferentes ocupando alternadamente os sítios da estrutura. (b) Quando a temperatura se eleva, os átomos trocam de posição e formam-se ilhas de cada espécie na estrutura do sólido. Parte da ordem original, porém, sobrevive. (c) Na temperatura de transição e acima dela, as ilhas distribuem-se aleatoriamente por toda a estrutura da amostra.

Lista das equações importantes

Propriedade	Equação	Comentário
Potencial químico	$\mu = G_m$	Para uma substância pura
Regra das fases	$F = C - P + 2$	
Variação de μ com a temperatura	$(\partial\mu/\partial T)_p = -S_m$	
Variação de μ com a pressão	$(\partial\mu/\partial p)_T = V_m$	
Pressão de vapor na presença de pressão aplicada	$p = p^* e^{V_m \Delta P/RT}$	$\Delta P = P_{aplicada} - p^*$
Equação de Clapeyron	$dp/dT = \Delta_{trs}S/\Delta_{trs}V$	
Equação de Clausius-Clapeyron	$d \ln p/dT = \Delta_{vap}H/RT^2$	Supõe que $V_m(g) \gg V_m(l)$ e que o vapor é um gás perfeito

→ Para uma listagem das relações entre as equações principais, veja a **Seção de Diagramas** da **Seção de Informações Gerais.**

Questões teóricas

4.1 Discuta como o conceito de potencial químico unifica a discussão do equilíbrio de fases.

4.2 Por que o potencial químico varia com a pressão, mesmo que o sistema seja incompressível (ou seja, permaneça com o mesmo volume quando uma pressão é aplicada)?

4.3 Como a calorimetria diferencial por varredura pode ser usada para identificar transições de fase?

4.4 Discuta o que seria observado se uma amostra de água percorresse um caminho em torno e próximo do seu ponto crítico.

4.5 Consulte referências na biblioteca e na "Internet" para preparar uma discussão sobre os princípios, vantagens, desvantagens e usos atuais de fluidos supercríticos na tecnologia da extração.

4.6 Faça a distinção, nos níveis molecular e macroscópico, entre uma transição de primeira ordem, uma transição de segunda ordem e uma transição λ.

Exercícios

4.1(a) Quantas fases estão presentes em cada um dos pontos marcados na Fig. 4.23a?

4.1(b) Quantas fases estão presentes em cada um dos pontos marcados na Fig. 4.23b?

4.2(a) A diferença de potencial químico entre duas regiões de um sistema é +7,1 kJ mol^{-1}. De quanto varia a energia de Gibbs quando 0,10 mmol de uma substância é transferido de uma região para outra?

4.2(b) A diferença de potencial químico entre duas regiões de um sistema é −8,3 kJ mol^{-1}. De quanto varia a energia de Gibbs quando 0,15 mmol de uma substância é transferido de uma região para outra?

4.3(a) Estime a diferença entre os pontos de fusão normal e padrão do gelo.

4.3(b) Estime a diferença entre os pontos de ebulição normal e padrão da água.

4.4(a) Qual é o número máximo de fases que podem estar em equilíbrio mútuo em um sistema de dois componentes?

4.4(b) Qual é o número máximo de fases que podem estar em equilíbrio mútuo em um sistema de quatro componentes?

4.5(a) A água é aquecida de 25°C a 100°C. De quanto varia o seu potencial químico?

(a) Pressão / Temperatura (b) Pressão / Temperatura

Fig. 4.23

4.5(b) O ferro é aquecido de 100°C a 1000°C. De quanto varia o seu potencial químico? Considere S°_m = 53 J K^{-1} mol^{-1} em todo o intervalo de temperatura (é o seu valor médio).

4.6(a) De quanto varia o potencial químico do cobre quando a pressão exercida sobre uma amostra aumenta de 100 kPa a 10 MPa?

4.6(b) De quanto varia o potencial químico do benzeno quando a pressão exercida sobre uma amostra aumenta de 100 kPa a 10 MPa?

4.7(a) Aplica-se com um pistão uma pressão sobre a água a 20°C. A pressão de vapor da água sob pressão de 1,0 bar é 2,34 kPa. Qual é a pressão de vapor quando a pressão sobre o líquido é de 20 MPa?

4.7(b) Aplica-se com um pistão uma pressão sobre o naftaleno fundido a 95°C. A pressão de vapor do naftaleno sob pressão de 1,0 bar é 2,0 kPa e a massa específica é 0,962 g cm^{-3}. Qual é a pressão de vapor quando a pressão sobre o líquido é de 15 MPa?

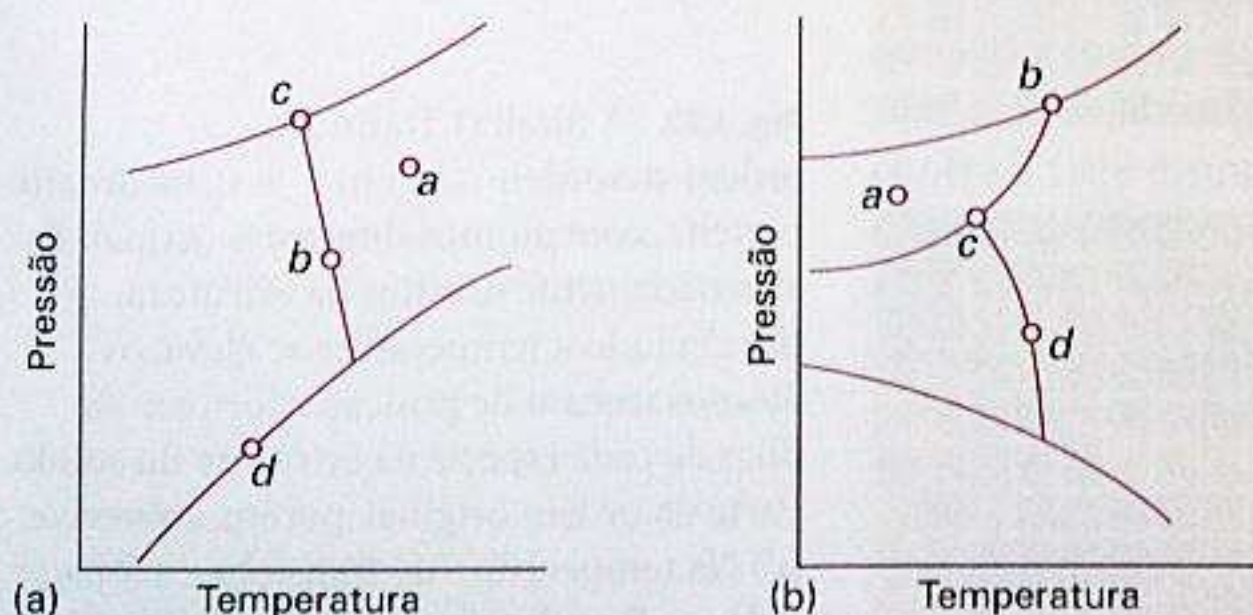
4.8(a) O volume molar de um certo sólido é 161,0 cm^3 mol^{-1} no seu ponto de fusão, a 1,00 atm e 350,75 K. O volume molar do líquido, no mesmo ponto, é 163,3 cm^3 mol^{-1}. A 100 atm, a temperatura de fusão é 351,26 K. Calcule a entalpia e a entropia de fusão do sólido.

4.8(b) O volume molar de um certo sólido é 142,0 cm^3 mol^{-1} no ponto de fusão, a 1,00 atm e 427,15 K. O volume molar do líquido, no mesmo ponto, é 152,6 cm^3 mol^{-1}. A 1,2 MPa, a temperatura de fusão é 429,26 K. Calcule a entalpia e a entropia de fusão do sólido.

4.9(a) A pressão de vapor do diclorometano, a 24,1°C, é 53,3 kPa e sua entalpia de vaporização é 28,7 kJ mol^{-1}. Estime a temperatura em que a pressão de vapor é de 70,0 kPa.

4.9(b) A pressão de vapor de uma substância, a 20,0°C, é 58,0 kPa e sua entalpia de vaporização é 32,7 kJ mol^{-1}. Estime a temperatura em que a pressão de vapor é de 66,0 kPa.

4.10(a) A pressão de vapor de um líquido, no intervalo de temperatura entre 200 K e 260 K, ajusta-se à expressão $\ln(p/\text{Torr}) = 16{,}255 - 2501{,}8/(T/\text{K})$. Estime a entalpia de vaporização do líquido.

4.10(b) A pressão de vapor de um líquido, no intervalo de temperatura entre 200 K e 260 K, ajusta-se à expressão $\ln(p/\text{Torr}) = 18{,}361 - 3036{,}8/(T/\text{K})$. Estime a entalpia de vaporização do líquido.

4.11(a) A pressão de vapor do benzeno, entre 10°C e 30°C, ajusta-se à expressão $\log(p/\text{Torr}) = 7{,}960 - 1780/(T/\text{K})$. Estime (a) a entalpia de vaporização e (b) o ponto de ebulição normal do benzeno.

4.11(b) A pressão de vapor de um líquido entre 15°C e 35°C ajusta-se à expressão $\log(p/\text{Torr}) = 8{,}750 - 1625/(T/\text{K})$. Estime (a) a entalpia de vaporização e (b) o ponto de ebulição normal do líquido.

4.12(a) Quando o benzeno congela a 5,5°C, a massa específica passa de 0,879 g cm^{-3} para 0,891 g cm^{-3}. A entalpia de fusão é 10,59 kJ mol^{-1}. Estime o ponto de congelamento do benzeno a 1000 atm.

4.12(b) Quando um certo líquido de massa molar 46,1 g mol^{-1} congela a −3,65°C, a sua massa específica passa de 0,789 g cm^{-3} para 0,801 g cm^{-3}. A entalpia de fusão é 8,68 kJ mol^{-1}. Estime o ponto de congelamento deste líquido a 100 MPa.

4.13(a) Em Los Angeles, no mês de julho, a radiação da luz solar incidente no nível do solo tem uma densidade de potência de 1,2 kW m^{-2}, ao meio-dia. Uma piscina com área superficial de 50 m^2 está diretamente exposta ao Sol. Qual a taxa máxima de evaporação da água da piscina, admitindo-se que toda a radiação incidente é absorvida?

4.13(b) Considere que a radiação da luz solar incidente no nível do solo tem uma densidade de potência de 0,87 kW m^{-2}, ao meio-dia. Qual a taxa máxima de evaporação da água de um lago que recebe esta radiação, sendo a área iluminada de 1,0 ha? (1 ha = 10^4 m^2.) Admita que toda a energia radiante é absorvida.

4.14(a) Um vaso aberto contendo (a) água, outro contendo (b) benzeno e um terceiro com (c) mercúrio estão num laboratório de 5,0 m × 5,0 m × 3,0 m, a 25°C. Qual a massa de cada substância, na atmosfera do laboratório, na hipótese de não haver ventilação? (As pressões de vapor são, respectivamente, (a) 3,2 kPa, (b) 13,1 kPa e (c) 0,23 Pa.)

4.14(b) Numa certa manhã fria e seca depois de uma geada, a temperatura é de −5°C e a pressão parcial do vapor de água na atmosfera é 0,30 kPa. Haverá sublimação da geada? Que pressão do vapor de água garante a permanência do gelo sobre o solo?

4.15(a) O naftaleno, $C_{10}H_8$, funde a 80,2°C. Se a pressão de vapor do líquido for de 1,3 kPa a 85,8°C e 5,3 kPa a 119,3°C, use a equação de Clausius-Clapeyron para calcular (a) a entalpia de vaporização, (b) o ponto de ebulição normal e (c) a entropia de vaporização no ponto de ebulição.

4.15(b) O ponto de ebulição normal do hexano é 69,0°C. Estime (a) a entalpia de vaporização e (b) a pressão de vapor a 25°C e a 60°C.

4.16(a) Calcule o ponto de fusão do gelo sob pressão de 50 bar. Admita que a massa específica do gelo, nestas condições, seja, aproximadamente, de 0,92 g cm^{-3} e a da água líquida de 1,00 g cm^{-3}.

4.16(b) Calcule o ponto de fusão do gelo sob pressão de 10 MPa. Admita que a massa específica do gelo, nestas condições, seja aproximadamente de 0,915 g cm^{-3} e a da água líquida 0,998 g cm^{-3}.

4.17(a) Que fração da entalpia de vaporização da água é consumida na expansão do vapor d'água?

4.17(b) Que fração da entalpia de vaporização do etanol é consumida na expansão do seu vapor?

Problemas*

Problemas numéricos

4.1 A dependência entre a pressão de vapor do dióxido de enxofre sólido e a temperatura pode ser representada, aproximadamente, por $\log(p/\text{Torr}) = 10{,}5916 - 1871{,}2/(T/\text{K})$ e para o dióxido de enxofre líquido vale a relação $\log(p/\text{Torr}) = 8{,}3186 - 1425{,}7/(T/\text{K})$. Estime a temperatura e a pressão do ponto triplo do dióxido de enxofre.

4.2 Antes da descoberta de que o freon-12 (CF_2Cl_2) é prejudicial à camada de ozônio da atmosfera terrestre, o composto era usado como agente dispersante nos recipientes de espuma para barbear, de desodorantes, etc. A sua entalpia de vaporização, no seu ponto de ebulição normal, de −29,2°C, é de 20,25 kJ mol^{-1}. Estime a pressão que um recipiente de espuma para barbear usando freon-12 teria que suportar, a 40°C, a temperatura de um recipiente exposto à luz solar. Admita que $\Delta_{vap}H$ seja constante no intervalo de temperatura mencionado e igual ao seu valor a −29,2°C.

4.3 A entalpia de vaporização de um certo líquido é 14,4 kJ mol^{-1} a 180 K, que é o seu ponto de ebulição normal. Os volumes molares do líquido e do vapor, neste mesmo ponto, são, respectivamente, 115 cm^3 mol^{-1} e 14,5 dm^3 mol^{-1}. (a) Estime dp/dT pela equação de Clapeyron e (b) o erro percentual relativo à estimativa anterior se o cálculo fosse feito com a equação de Clausius-Clapeyron.

4.4 Calcule a diferença entre os coeficientes angulares da curva do potencial químico contra a temperatura de um lado e do outro (a) do ponto de congelamento normal da água e (b) do ponto de ebulição normal da água. (c) Qual a diferença entre o potencial químico da água super-resfriada a −5,0°C e o potencial químico do gelo nesta mesma temperatura?

4.5 Calcule a diferença entre os coeficientes angulares da curva do potencial químico contra a pressão de um lado e do outro (a) do ponto de congelamento normal da água e (b) do ponto de ebulição normal da água. A 0°C, a massa específica do gelo é 0,917 g cm^{-3} e a da água 1,000 g cm^{-3}. A 100°C a massa específica da água líquida é 0,958 g cm^{-3} e a do vapor de água 0,598 g dm^{-3}. Qual a diferença entre o potencial químico do vapor de água e o da água líquida, a 1,2 atm e 100°C?

4.6 A entalpia de fusão do mercúrio é 2,292 kJ mol^{-1} e o seu ponto de congelamento normal é 234,3 K. A variação do volume molar na fusão é de +0,517 cm^3 mol^{-1}. A que temperatura a base de uma coluna de mercúrio, com 10,0 m de altura, será congelada? (Massa específica do mercúrio líquido, 13,6 g cm^{-3}.)

4.7 Através de 250 g de água, inicialmente a 25°C, contidos num bécher termicamente isolado, borbulham-se lentamente 50,0 dm^3 de ar seco. Calcule a temperatura final da água. (A pressão de vapor da água é aproximadamente constante e igual a 3,17 kPa e a capacidade calorífica é de 75,5 J K^{-1} mol^{-1}. Admita que o ar não seja nem aquecido nem resfriado e que o comportamento do vapor de água seja o de um gás perfeito.)

4.8 A pressão de vapor, p, do ácido nítrico varia com a temperatura como segue:

θ/°C	0	20	40	50	70	80	90	100
p/kPa	1,92	6,38	17,7	27,7	62,3	89,3	124,9	170,9

Qual é (a) o ponto de ebulição normal e (b) qual a entalpia de vaporização do ácido nítrico?

4.9 A pressão de vapor da carvona (uma cetona com M = 150,2 g mol^{-1}), um componente do óleo de hortelã, varia com a temperatura como segue:

θ/°C	57,4	100,4	133,0	157,3	203,5	227,5
p/Torr	1,00	10,0	40,0	100	400	760

Qual é (a) o ponto de ebulição normal e (b) qual a entalpia de vaporização da carvona?

4.10 Com os dados a seguir, construa o diagrama de fases do benzeno nas vizinhanças do ponto triplo, a 36 Torr e 5,50°C: $\Delta_{fus}H$ = 10,6 kJ mol^{-1}, $\Delta_{vap}H$ = 30,8 kJ mol^{-1}, $\rho(s)$ = 0,891 g cm^{-3}, $\rho(l)$ = 0,879 g cm^{-3}.

4.11‡ Numa investigação sobre as propriedades termofísicas do tolueno [*J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**, 1565 (1989)], R.D. Goodwin apresentou duas expressões analíticas para duas curvas de coexistência. A curva da coexistência do sólido com o líquido é dada por

$$p/\text{bar} = p_3/\text{bar} + 1000 \times (5{,}60 + 11{,}727x)x$$

em que $x = T/T_3 - 1$, e a pressão e a temperatura do ponto triplo são p_3 = 0,4362 μbar e T_3 = 178,15 K, respectivamente. A curva líquido-vapor é dada por:

$$\ln(p/\text{bar}) = -10{,}418/y + 21{,}157 - 15{,}996y + 14{,}015y^2 - 5{,}0120y^3 + 4{,}7224(1-y)^{1{,}70}$$

em que $y = T/T_c = T/593{,}95$ K. (a) Faça o gráfico das curvas de equilíbrio de fases sólido-líquido e líquido-vapor. (b) Estime o ponto de fusão padrão do tolueno. (c) Estime o ponto de ebulição padrão do tolueno. (d) Calcule a entalpia-padrão de vaporização do tolueno. O volume molar do tolueno líquido no ponto de ebulição normal é de 0,12 dm^3 mol^{-1} e o do tolueno vapor, no mesmo ponto, é de 30,3 dm^3 mol^{-1}.

* Os problemas assinalados com o símbolo ‡ foram propostos por Charles Trapp, Carmen Giunta e Marshall Cady.

4.12‡ Num estudo sobre a pressão de vapor de clorometano [*J. Chem. Eng. Data* **40**, 869 (1995)], A. Bah e N. Dupont-Pavlovsky publicaram dados da pressão de vapor do clorometano sólido a baixas temperaturas. Alguns dados são apresentados a seguir:

T/K	145,94	147,96	149,93	151,94	153,97	154,94
p/Pa	13,07	18,49	25,99	36,76	50,86	59,56

Estime a entalpia-padrão de sublimação do clorometano a 150 K. (Considere o volume molar do vapor como o de um gás perfeito e o do sólido como desprezível.)

Problemas teóricos

4.13 Mostre que na transição entre duas fases sólidas incompressíveis ΔG é independente da pressão.

4.14 A variação da entalpia é dada por $dH = C_p\,dT + V\,dp$. A equação de Clapeyron relaciona dp e dT no equilíbrio, e então a combinação das duas equações leva à equação da variação da entalpia sobre a curva de equilíbrio, em função da temperatura. Mostre que, nestas circunstâncias, $d(\Delta H/T) = \Delta C_p\,d\ln T$.

4.15 No método da "saturação de um gás", para a medida da pressão de vapor, borbulha-se lentamente um volume V de gás (medido à temperatura T e à pressão p) através do líquido que é mantido à temperatura T. Mede-se a perda de massa, m, do líquido. Mostre que a pressão de vapor, p, do líquido, está relacionada com a massa molar, M, por $p = AmP/(1 + Am)$, em que $A = RT/MPV$. Mediu-se, por esse método, a pressão de vapor do geraniol ($M = 154{,}2$ g mol^{-1}), componente do óleo de rosas. A 110°C, passaram-se lentamente 5,00 dm^3 de nitrogênio, a 760 Torr, através do líquido aquecido. A perda de massa foi de 0,32 g. Calcule a pressão de vapor do geraniol a 110°C.

4.16 A pressão de vapor de um líquido em um campo gravitacional varia com a profundidade abaixo da superfície devido à pressão hidrostática exercida pelo líquido que se encontra acima. Faça uma adaptação na Eq. 4.4 para predizer como a pressão de vapor de um líquido de massa molar M varia com a profundidade. Estime o efeito na pressão de vapor da água a 25°C em uma coluna de 10 m de altura.

4.17 Combine a fórmula barométrica (estabelecida no *Impacto I1.1*), que dá a dependência entre a pressão atmosférica e a altitude, com a equação de Clausius-Clapeyron e determine como a temperatura de ebulição de um líquido depende da altitude e da temperatura. Considere a temperatura ambiente média como 20°C e estime o ponto de ebulição da água a 3000 m.

4.18 A Fig. 4.12 dá a representação esquemática da variação do potencial químico das fases sólida, líquida e gasosa de uma substância pura em função da temperatura. Todas as curvas têm coeficiente angular negativo, mas é pouco provável que sejam retas, como mostrado na ilustração. Deduza uma expressão da curvatura de cada uma delas (especificamente, a derivada segunda em relação à temperatura). Há restrições sobre as curvaturas? Que fase exibe curva com maior curvatura?

4.19 A equação de Clapeyron não se aplica às transições de fase de segunda ordem, mas há duas equações análogas a ela, as *equações de Ehrenfest*, que se aplicam. São elas:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\kappa_{T,2} - \kappa_{T,1}} \qquad \frac{dp}{dT} = \frac{C_{p,m2} - C_{p,m1}}{TV_m(\alpha_2 - \alpha_1)}$$

nas quais α é o coeficiente de expansão, κ_T a compressibilidade isotérmica, e os índices 1 e 2 se referem às duas fases diferentes. Deduza estas duas equações. Por que a equação de Clapeyron não se aplica às transições de segunda ordem?

4.20 Para uma transição de fase de primeira ordem, a que se aplica a equação de Clapeyron, mostre que vale a relação

$$C_S = C_p - \frac{\alpha V \Delta_{trs} H}{\Delta_{trs} V}$$

na qual $C_S = (\partial q/\partial T)_S$ é a capacidade calorífica ao longo da curva de equilíbrio das duas fases.

Aplicações: à biologia e à engenharia

4.21 As proteínas são polipeptídios, polímeros de aminoácidos que podem existir sob a forma de uma estrutura ordenada que é estabilizada por uma série de interações moleculares. Entretanto, sob certas condições a estrutura compacta da cadeia polipeptídica pode colapsar em uma cadeia randômica. Esta modificação estrutural pode ser considerada como uma transição de fases com uma temperatura característica de transição, a *temperatura de fusão*, T_f, que aumenta com o número e a intensidade das interações intermoleculares da cadeia. Podemos fazer um tratamento termodinâmico para calcular a temperatura T_f quando um polipeptídio em forma de hélice, mantido estável por ligações hidrogênio, desdobra-se formando uma cadeia randômica. Se um polipeptídio tem n aminoácidos, temos $n - 4$ ligações hidrogênio para formar uma hélice-α, a forma mais comum de estrutura helicoidal nas proteínas (veja Capítulo 18, Vol. 2). Uma vez que o primeiro resíduo e o último resíduo na cadeia têm movimentos livres, $n - 2$ resíduos formam uma hélice compacta e têm movimentos restritos. Baseando-nos nestas ideias, podemos escrever que a energia de Gibbs molar de desdobramento de um polipeptídio com $n \geq 5$ é dada por

$$\Delta G_m = (n-4)\Delta_{lh}H_m - (n-2)T\Delta_{lh}S_m$$

em que $\Delta_{lh}H_m$ e $\Delta_{lh}S_m$ são, respectivamente, a entalpia e a entropia molares de dissociação de ligações de hidrogênio em um polipeptídio. (a) Justifique a forma da equação da energia de Gibbs de desdobramento. Ou seja, por que os termos de entalpia e entropia são escritos, respectivamente, como $(n - 4)\Delta_{lh}H_m$ e $(n - 2)\Delta_{lh}S_m$? (b) Mostre que T_f pode ser escrita como

$$T_f = \frac{(n-4)\Delta_{lh}H_m}{(n-2)\Delta_{lh}S_m}$$

(c) Faça um gráfico de $T_f/(\Delta_{lh}H_m/\Delta_{lh}S_m)$ para $5 \leq n \leq 20$. Para que valor de n T_f varia menos de 1% quando n aumenta de uma unidade?

4.22‡ O uso de fluidos supercríticos na fase móvel em SFC depende de suas propriedades como solventes apolares. O parâmetro de solubilidade, δ, é definido como $(\Delta U_{coesão}/V_m)^{1/2}$, em que $\Delta U_{coesão}$ é a energia de coesão do solvente, ou seja, a energia necessária para aumentar isotermicamente o volume do solvente até um valor infinito. O dietil-éter, o tetracloreto de carbono e a dioxana apresentam faixas do parâmetro de solubilidade de 7-8, 8-9 e 10-11, respectivamente. (a) Obtenha uma equação prática para o cálculo das isotermas que mostram a variação da energia interna reduzida, $\Delta U_r(T_r,V_r)$, definida por

$$\Delta U_r(T_r,V_r) = \frac{U_r(T_r,V_r) - U_r(T_r,\infty)}{p_c V_c}$$

(b) Trace um gráfico de ΔU_r contra p_r para as isotermas $T_r = 1$, 1,2 e 1,5 na faixa de pressão reduzida para a qual $0{,}7 \leq V_r \leq 2$. (c) Trace um gráfico de δ contra p_r para as isotermas $T_r = 1$ e 1,5 do dióxido de carbono na faixa de pressão reduzida para a qual $1 \leq V_r \leq 3$. Em que faixa de pressão, a $T_r = 1$, o dióxido de carbono terá propriedades de solvente semelhantes às do tetracloreto de carbono líquido? *Sugestão*: Use um programa matemático ou uma planilha eletrônica.

4.23‡ Uma substância tão conhecida como o metano ainda é objeto de muita investigação, pois é um importante componente do gás natural, um combustível fóssil largamente usado. Friend *et al.* publicaram uma revisão dos dados termofísicos do metano [D.G. Friend, J.F. Ely e H. Ingham, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**, 583 (1989)], que incluem os dados seguintes descrevendo a curva de equilíbrio entre as fases líquida e vapor:

T/K	100	108	110	112	114	120	130	140	150	160	170	190
p/MPa	0,034	0,074	0,088	0,104	0,122	0,192	0,368	0,642	1,041	1,593	2,329	4,521

(a) Faça o gráfico da curva de equilíbrio líquido-vapor. (b) Estime o ponto de ebulição padrão do metano. (c) Estime a entalpia-padrão de vaporização do metano. O volume molar do metano líquido, no ponto de ebulição padrão, é $3{,}80 \times 10^{-2}$ dm^3 mol^{-1} e o do vapor, no mesmo ponto, é 8,89 dm^3 mol^{-1}.

4.24‡ O diamante é a substância mais dura e o melhor condutor de calor que se conhece. Por essas razões, diamantes são largamente usados em aplicações industriais que necessitam de forte abrasão. Infelizmente, é difícil sintetizar o diamante a partir de alótropos de carbono que são encontrados com mais facilidade, como, por exemplo, a grafita. Para ilustrar este ponto, calcule qual a pressão necessária para converter, a 25°C, a grafita em diamante. Os dados que são apresentados a seguir valem a 25°C e 100 kPa. Admita que o volume específico, V_s, e a compressibilidade isotérmica, κ_T, sejam constantes diante da variação de pressão.

	Grafita	Diamante
$\Delta_f G^\circ$/(kJ mol^{-1})	0	+2,8678
V_s/(cm^3 g^{-1})	0,444	0,284
κ_T/kPa	$3{,}04 \times 10^{-8}$	$0{,}187 \times 10^{-8}$

Misturas simples

5

O capítulo começa desenvolvendo o conceito de potencial químico a fim de mostrar que se trata de um caso particular de um grupo de propriedades denominadas grandezas parciais molares. Depois, a exposição mostra como o potencial químico de uma substância serve para descrever as propriedades físicas das misturas. O princípio fundamental subjacente em toda a exposição é a igualdade do potencial químico de uma substância em todas as fases de um sistema em equilíbrio. Veremos como, com o apoio de duas observações experimentais, a lei de Raoult e a lei de Henry, se exprime o potencial químico em termos da fração molar de uma substância em uma mistura. Com este resultado, calculamos o efeito que o soluto exerce sobre certas propriedades termodinâmicas de uma solução. Estas propriedades incluem o abaixamento da pressão de vapor do solvente, a elevação do ponto de ebulição do solvente, o abaixamento do ponto de congelamento do solvente e a origem da pressão osmótica. Veremos então como construir e interpretar diagramas de fases que resumem as propriedades de misturas binárias sob um amplo intervalo de composições. O capítulo apresenta sistemas de complexidade gradativamente crescente. Em cada caso, veremos como o diagrama de fases do sistema resume as observações empíricas sobre as condições às quais as várias fases do sistema são estáveis. Finalmente veremos como o potencial químico de uma substância em uma mistura real qualquer pode ser expresso em termos de uma propriedade conhecida como atividade. Veremos como medir a atividade e terminaremos a exposição com uma discussão da definição dos estados-padrão de solutos e de solventes e como as interações íon-íon são levadas em conta nas soluções eletrolíticas.

A química opera com misturas, incluindo misturas de substâncias que podem reagir umas com as outras. Portanto, precisamos generalizar os conceitos introduzidos para lidar com sistemas constituídos por substâncias que estão misturadas. Como primeiro passo para abordar, posteriormente, as reações químicas (que serão vistas no próximo capítulo), vamos analisar as misturas de substâncias que não reagem. Neste momento, trataremos principalmente de **misturas binárias**, que são misturas de dois componentes, A e B. Devemos, portanto, muitas vezes ser capazes de simplificar as equações matemáticas obtidas fazendo uso da relação $x_A + x_B = 1$.

A descrição termodinâmica das misturas

Já vimos como a pressão parcial, que é a contribuição de um componente para a pressão total de uma mistura de gases, serve para discutir as propriedades das misturas gasosas. Para uma descrição geral da termodinâmica das misturas é indispensável introduzir outras propriedades "parciais" semelhantes à pressão parcial.

5.1 Grandezas parciais molares

Pontos fundamentais (a) O volume parcial molar é a contribuição que uma substância faz quando ela é parte da mistura. (b) O potencial químico é a energia de Gibbs parcial molar e nos permite exprimir a dependência que a energia de Gibbs tem em relação à composição de uma mistura. (c) O potencial químico também mostra como as funções termodinâmicas variam sob condições diversas. (d) A equação de Gibbs-Duhem mostra como as variações no potencial químico dos componentes de uma mistura estão relacionadas.

A propriedade parcial molar mais fácil de visualizar é o "volume parcial molar", a contribuição que um componente de uma mistura faz para o volume total de uma amostra.

Fig. 5.1 Volumes parciais molares da água e do etanol a 25°C. Observe que as escalas verticais são diferentes (a da água à esquerda e a do etanol à direita).

Uma nota sobre a boa prática A recomendação da IUPAC é simbolizar uma grandeza parcial molar por $\overline{X}$, mas somente quando houver possibilidade de confusão com a grandeza X. Por exemplo, o volume parcial molar do NaCl em água pode ser escrito $V(\text{NaCl, aq})$ para poder ser distinguido do volume da solução, V.

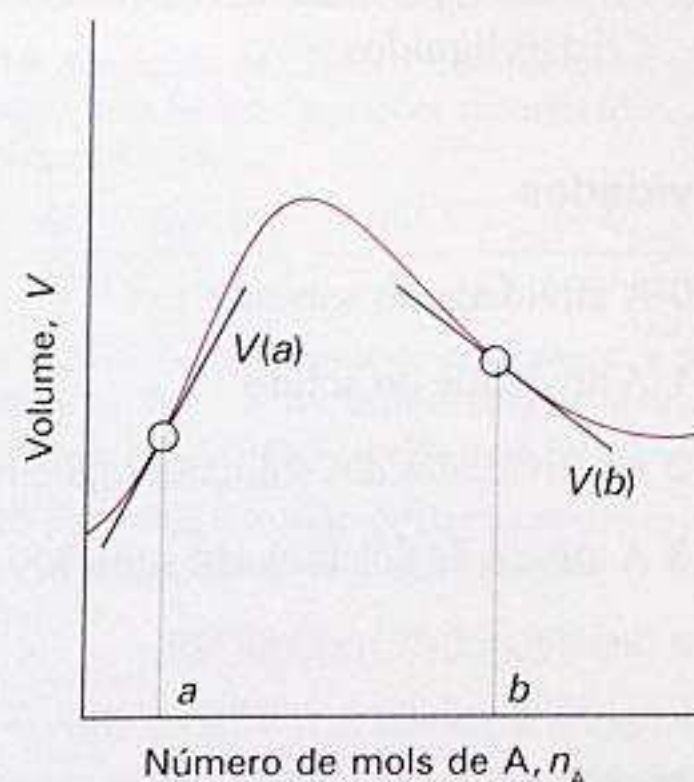



Fig. 5.2 O volume parcial molar de uma substância é o coeficiente angular da curva do volume total da amostra contra a composição. Em geral, as grandezas parciais molares variam com a composição, como mostram os coeficientes angulares diferentes nos pontos de composição a e b. Observe que o volume parcial molar em b é negativo: o volume total da amostra diminui com a adição de A.

(a) Volume parcial molar

Imaginemos um grande volume de água pura, a 25°C. Quando a este volume se adiciona 1 mol de H_2O, há um aumento de 18 cm³, e podemos dizer que 18 cm³ mol⁻¹ é o volume molar da água pura. Porém, se juntarmos 1 mol de H_2O a um grande volume de etanol puro, o aumento de volume é de somente 14 cm³. A razão da diferença entre os dois aumentos de volume está no fato de o volume ocupado por um determinado número de moléculas de água depender da natureza das moléculas que as envolvem. No segundo caso, há muito mais etanol presente, de modo que cada molécula de H_2O está envolvida por moléculas de etanol. A rede de ligações de hidrogênio que normalmente mantém as moléculas de H_2O a uma certa distância umas das outras na água pura não pode ser formada. O agrupamento das moléculas faz com que o aumento de volume, pela adição de H_2O, seja de apenas 14 cm³. Esta grandeza, 14 cm³ mol⁻¹, é o volume parcial molar da água no etanol puro. Em geral, o **volume parcial molar** de uma substância A em uma mistura é a variação de volume da mistura por mol de A adicionado a um grande volume da mistura.

Os volumes parciais molares dos componentes de uma mistura variam com a composição, pois as vizinhanças de cada tipo de molécula se alteram à medida que a composição passa da de A puro para a de B puro. É esta modificação do ambiente de cada molécula, e, portanto, das forças que atuam entre as moléculas, a responsável pela variação das propriedades termodinâmicas de uma mistura em função da composição. Na Fig. 5.1 mostramos os volumes parciais molares da água e do etanol sobre toda faixa de composições possíveis, a 25°C.

A definição formal do volume parcial molar, V_J, de uma substância J em uma determinada composição é:

$$V_J = \left(\frac{\partial V}{\partial n_J}\right)_{p,T,n'} \qquad \text{Definição do volume parcial molar} \qquad (5.1)$$

na qual o índice n' significa que os números de mols de todas as outras substâncias presentes são constantes. O volume parcial molar é o coeficiente angular da curva do volume total da mistura em função do número de mols de J, quando a pressão, a temperatura e os números de mols dos outros componentes são constantes (Fig. 5.2). O valor do volume parcial molar depende da composição, como vimos no caso da água e do etanol.

Pela definição da Eq. 5.1, quando a composição de uma mistura for alterada pela adição de dn_A de A e de dn_B de B, então o volume total da mistura se altera por

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A}\right)_{p,T,n_B} dn_A + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{p,T,n_A} dn_B = V_A dn_A + V_B dn_B \qquad (5.2)$$

Desde que a composição seja mantida constante quando os números de mols de A e B aumentam, o volume final de uma mistura pode ser calculado por integração:

$$V = \int_0^{n_A} V_A dn_A + \int_0^{n_B} V_B dn_B = V_A \int_0^{n_A} dn_A + V_B \int_0^{n_B} dn_B$$
$$= V_A n_A + V_B n_B \qquad (5.3)$$

Embora nós tenhamos considerado as duas integrações como dependentes (para preservar a composição constante), como V é uma função de estado, o resultado final na Eq. 5.3 é válido, independentemente de como a solução é preparada na realidade.

Volumes parciais molares podem ser medidos de diversas maneiras. Um dos métodos consiste em medir a dependência entre o volume e a composição e ajustar o volume observado a uma função do número de mols de um dos componentes. Uma vez que a função seja encontrada, seu coeficiente angular pode ser determinado em qualquer composição de interesse fazendo-se a derivada.

• Uma breve ilustração

As medidas do volume total de uma mistura água/etanol, a 25°C, contendo 1,000 kg de água, são ajustadas pelo seguinte polinômio:

$$v = 1002{,}93 + 54{,}6664x - 0{,}363\,94x^2 + 0{,}028\,256x^3$$

no qual $v = V/\text{cm}^3$, $x = n_E/\text{mol}$, e n_E é o número de mols de CH_3CH_2OH presente. O volume parcial molar do etanol, V_E, é, portanto,

$$V_E = \left(\frac{\partial V}{\partial n_E}\right)_{p,T,n_W} = \left(\frac{\partial(V/\text{cm}^3)}{\partial(n_E/\text{mol})}\right)_{p,T,n_W} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} = \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{p,T,n_W} \text{cm}^3\,\text{mol}^{-1}$$

Então, como

$$\frac{dv}{dx} = 54{,}6664 - 2(0{,}363\,94)x + 3(0{,}028\,256)x^2$$

concluímos que

$$V_E/(\text{cm}^3\,\text{mol}^{-1}) = 5{,}6664 - 0{,}72788x + 0{,}084768x^2$$

A Fig. 5.3 é um gráfico desta função. •

Exercício proposto 5.1 A 25°C, a massa específica de uma solução a 50% ponderais de etanol em água é 0,914 g cm^{-3}. O volume parcial molar da água nesta solução é 17,4 cm^3 mol^{-1}. Qual o volume parcial molar do etanol? [56,4 cm^3 mol^{-1}]

Fig. 5.3 Volume parcial molar do etanol expresso pelo polinômio da *breve ilustração*.

InterAtividade Usando os dados da *breve ilustração*, determine o valor de b para o qual V_E tem um valor mínimo.

Os volumes molares são sempre positivos, mas as grandezas parciais molares nem sempre são positivas. Por exemplo, o volume parcial molar limite do $MgSO_4$ em água (isto é, o volume parcial molar quando a concentração tende a zero) é $-1{,}4$ cm^3 mol^{-1}, o que significa que a adição de 1 mol de $MgSO_4$ a um grande volume de água provoca uma diminuição de 1,4 cm^3 no volume total. A contração da mistura é provocada pelo rompimento, causado pelo sal, da estrutura aberta da água no processo de hidratação dos íons, o que leva à ligeira contração da solução.

(b) Energia de Gibbs parcial molar

O conceito de grandeza parcial molar pode ser aplicado a qualquer função de estado extensiva. Para uma substância em uma mistura, o potencial químico é *definido* como a energia de Gibbs parcial molar:

$$\mu_J = \left(\frac{\partial G}{\partial n_J}\right)_{p,T,n'} \qquad \text{Definição de potencial químico} \qquad [5.4]$$

Ou seja, o potencial químico é o coeficiente angular da curva da energia de Gibbs contra o número de mols do componente J, com a pressão e a temperatura constantes (e também os números de mols dos outros componentes da mistura) (Fig. 5.4). Para uma substância pura, podemos escrever $G = n_J G_{J,m}$; neste caso, o potencial químico é simplesmente a energia de Gibbs molar da substância, como vimos no Capítulo 4.

Pelo mesmo raciocínio que levou à Eq. 5.3, a energia de Gibbs total de uma mistura binária é

$$G = n_A\mu_A + n_B\mu_B \qquad (5.5)$$

em que μ_A e μ_B são os potenciais químicos na composição da mistura. Isto é, o potencial químico de uma substância em uma mistura é a contribuição desta substância para a energia de Gibbs total da mistura. Como os potenciais químicos dependem da composição (e da pressão e da temperatura), a energia de Gibbs de uma mistura pode se alterar quando essas variáveis mudam, e para um sistema com os componentes A, B, etc., a equação $dG = Vdp - SdT$ se torna

$$dG = Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \cdots \qquad \text{Equação fundamental da termodinâmica química} \qquad (5.6)$$

Esta expressão é a **equação fundamental da termodinâmica química**. Neste e nos dois capítulos seguintes iremos analisar seus resultados e consequências.

A uma pressão e temperatura constantes, a Eq. 5.6 simplifica-se para

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \cdots \qquad (5.7)$$

Vimos, na Seção 3.5e, que, nas condições mencionadas, $dG = dw_{e,\text{máx}}$. Portanto, a uma temperatura e pressão constantes,

$$dw_{e,\text{máx}} = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \cdots \qquad (5.8)$$

Isto é, o trabalho extra ou adicional (diferente do de expansão) pode provir da alteração da composição do sistema. Por exemplo, em uma célula eletroquímica, monta-se um dispositivo tal que é possível a ocorrência de uma reação química em dois sítios distintos

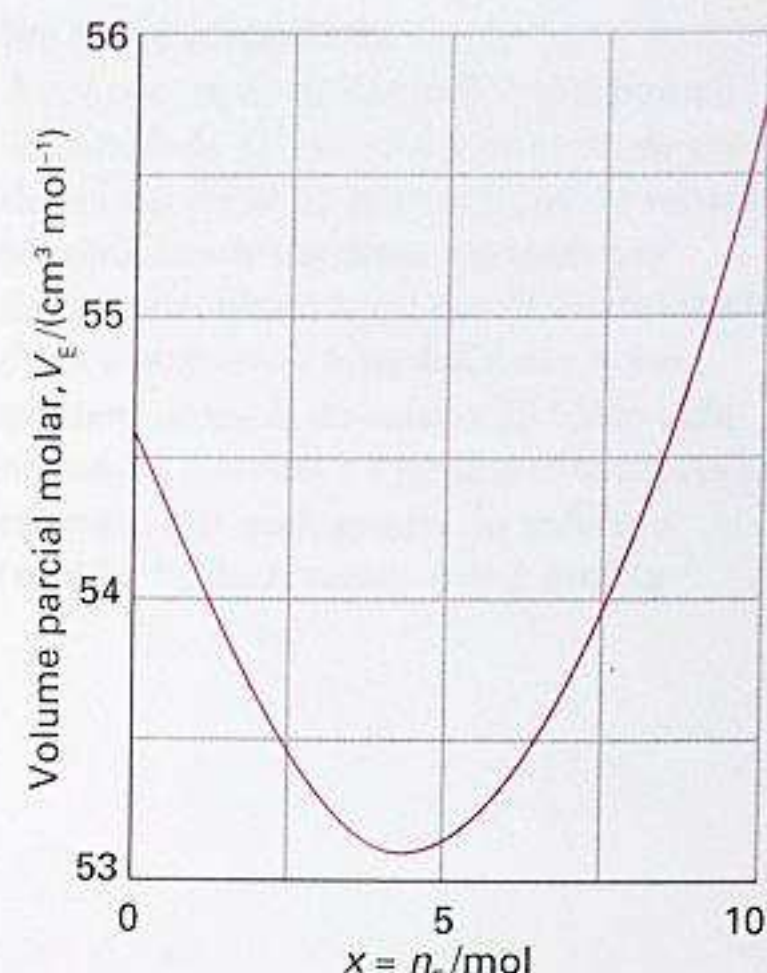
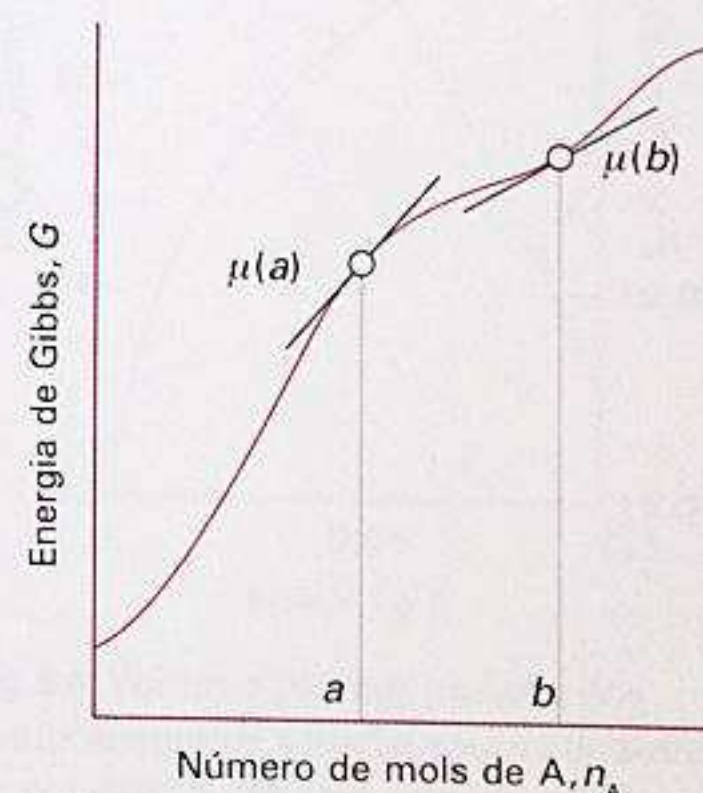



Fig. 5.4 O potencial químico de uma substância é o coeficiente angular da curva da energia de Gibbs total de uma mistura em função do número de mols da substância de interesse na mistura. Em geral, o potencial químico varia com a composição, como mostram os dois coeficientes angulares nos pontos de composição a e b. Nos dois casos, os potenciais químicos são positivos.

(os dois eletrodos). O trabalho elétrico da célula pode ser atribuído à modificação da composição à medida que os produtos se formam à custa dos reagentes.

(c) O significado mais amplo do potencial químico

O potencial químico tem um conteúdo mais amplo do que mostrar como G varia com a composição. Como $G = U + pV - TS$ e, portanto, $U = -pV + TS + G$, uma variação infinitesimal de U para um sistema de composição variável pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} dU &= -pdV - Vdp + SdT + TdS + dG \\ &= -pdV - Vdp + SdT + TdS + (Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \cdots) \\ &= -pdV + TdS + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \cdots \end{aligned}$$

Esta expressão é a generalização da Eq. 3.46 ($dU = TdS - pdV$) para sistemas de composição variável. A volume e entropia constantes, vem que

$$dU = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \cdots \tag{5.9}$$

e então

$$\mu_J = \left(\frac{\partial U}{\partial n_J}\right)_{S,V,n'} \tag{5.10}$$

Portanto, não apenas o potencial químico mostra como G varia com a composição, mas também como a energia interna se altera com a composição (porém em condições diferentes). Da mesma forma é fácil demonstrar que

$$\text{(a)}\ \mu_J = \left(\frac{\partial H}{\partial n_J}\right)_{S,p,n'} \qquad \text{(b)}\ \mu_J = \left(\frac{\partial A}{\partial n_J}\right)_{T,V,n'} \tag{5.11}$$

Vemos então que μ_J mostra como todas as propriedades termodinâmicas extensivas U, H, A e G dependem da composição. Esta é a razão de o potencial químico ser tão importante na química.

(d) A equação de Gibbs-Duhem

Como a energia de Gibbs total de uma mistura binária é dada pela Eq. 5.5 e como os potenciais químicos dependem da composição, a variação de G num sistema binário, quando há uma variação infinitesimal de composição, é dada por

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + n_A d\mu_A + n_B d\mu_B$$

Entretanto, vimos que a uma pressão e temperatura constantes, a variação da energia de Gibbs é dada pela Eq. 5.7. Como G é uma função de estado, as duas equações devem ser idênticas uma à outra e, então, a uma pressão e temperatura constantes,

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0 \tag{5.12a}$$

Esta equação é um caso especial da **equação de Gibbs-Duhem:**

$$\sum_J n_J d\mu_J = 0 \tag{5.12b}$$

Equação de Gibbs-Duhem

O significado da equação de Gibbs-Duhem é que o potencial químico de um componente em uma mistura não pode se alterar independentemente dos potenciais químicos dos outros componentes. Em uma mistura binária, se um dos potenciais químicos aumenta, o outro deve diminuir, com as duas variações relacionadas por

$$d\mu_B = -\frac{n_A}{n_B} d\mu_A \tag{5.13}$$

Esta mesma conclusão vale para todas as grandezas parciais molares nas misturas binárias. A Fig. 5.1 mostra, por exemplo, que, quando o volume parcial molar da água aumenta, o do etanol diminui. Além disso, como a Eq. 5.13 mostra, e como podemos ver na Fig. 5.1, uma pequena modificação do volume parcial molar de A corresponde a uma grande modificação do volume parcial molar de B se a razão n_A/n_B for grande, mas o oposto ocorre quando esta razão é pequena. Na prática, a equação de Gibbs-Duhem é usada para determinar o volume parcial molar de um componente de uma mistura binária a partir das medidas dos volumes parciais molares do outro componente da mistura.

Exemplo 5.1 *Aplicação da equação de Gibbs-Duhem*

Os valores experimentais do volume parcial molar do $K_2SO_4(aq)$, a 298 K, são ajustados pela expressão

$$v_B = 32{,}280 + 18{,}216x^{1/2}$$

em que $v_B = V_{K_2SO_4}/(\text{cm}^3\ \text{mol}^{-1})$ e x é o valor numérico da molalidade do K_2SO_4 ($x = b/b^{\circ}$; veja *Um breve comentário*). Usando a equação de Gibbs-Duhem, deduza a equação do volume parcial molar da água na solução. O volume molar da água pura, a 298 K, é 18,079 cm³ mol⁻¹.

Método Representaremos K_2SO_4, o soluto, por B e H_2O, o solvente, por A. A equação de Gibbs-Duhem para os volumes parciais molares dos dois componentes é $n_A dV_A + n_B dV_B = 0$. Esta relação implica que $dv_A = -(n_B/n_A)dv_B$, e, portanto, v_A pode ser encontrado pela integração:

$$v_A = v_A^* - \int_0^{v_B} \frac{n_B}{n_A} dv_B$$

na qual $v_A^* = V_A/(\text{cm}^3\ \text{mol}^{-1})$ é o valor numérico do volume molar de A puro. A primeira providência para a integração é mudar a variável v_B para $x = b/b^{\circ}$ e, então, fazer a integração do lado direito entre os limites $x = 0$ (B puro) e a molalidade de interesse.

Resposta Segue-se, da informação dada no problema, que, com $B = K_2SO_4$, $dv_B/dx = 9{,}108x^{-1/2}$. Portanto, a integração que se quer é

$$v_A = v_A^* - 9{,}108 \int_0^{b/b^{\circ}} \frac{n_B}{n_A} x^{-1/2} dx$$

Entretanto, a razão entre os números de mols de A (H_2O) e de B (K_2SO_4) está relacionada à molalidade de B, $b = n_B/(1\ \text{kg de água})$ e $n_A = (1\ \text{kg de água})/M_A$, na qual M_A é a massa molar da água, por

$$\frac{n_B}{n_A} = \frac{n_B}{(1\ \text{kg})/M_A} = \frac{n_B M_A}{1\ \text{kg}} = bM_A = xb^{\circ}M_A$$

Vem então que

$$v_A = v_A^* - 9{,}108 M_A b^{\circ} \int_0^{b/b^{\circ}} x^{1/2} dx = v_A^* - \frac{2}{3}(9{,}108 M_A b^{\circ})(b/b^{\circ})^{3/2}$$

Segue então, substituindo-se os dados (incluindo $M_A = 1{,}802 \times 10^{-2}$ kg mol⁻¹, a massa molar da água), que

$$V_A/(\text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}) = 18{,}079 - 0{,}1094(b/b^{\circ})^{3/2}$$

Na Fig. 5.5 os volumes parciais molares estão representados em função de b.

Exercício proposto 5.2 Repita os cálculos anteriores para o caso de um sal B para o qual $V_B/(\text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}) = 6{,}218 + 5{,}146b - 7{,}147b^2$.

[$VA/(\text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}) = 18{,}079 - 0{,}0464b^2 + 0{,}0859b^3$]

Um breve comentário

A *concentração molar* (coloquialmente, 'molaridade' [J] ou c_J) é o número de mols do soluto dividido pelo volume da solução e é geralmente expressa em mols por decímetro cúbico (mol dm⁻³). Escrevemos $c^{\circ} = 1$ mol dm⁻³. A *molalidade, b,* é o número de mols do soluto dividido pela massa do solvente e é geralmente expressa em mols por quilograma do solvente (mol kg⁻¹). Escrevemos $b = 1$ mol kg⁻¹.

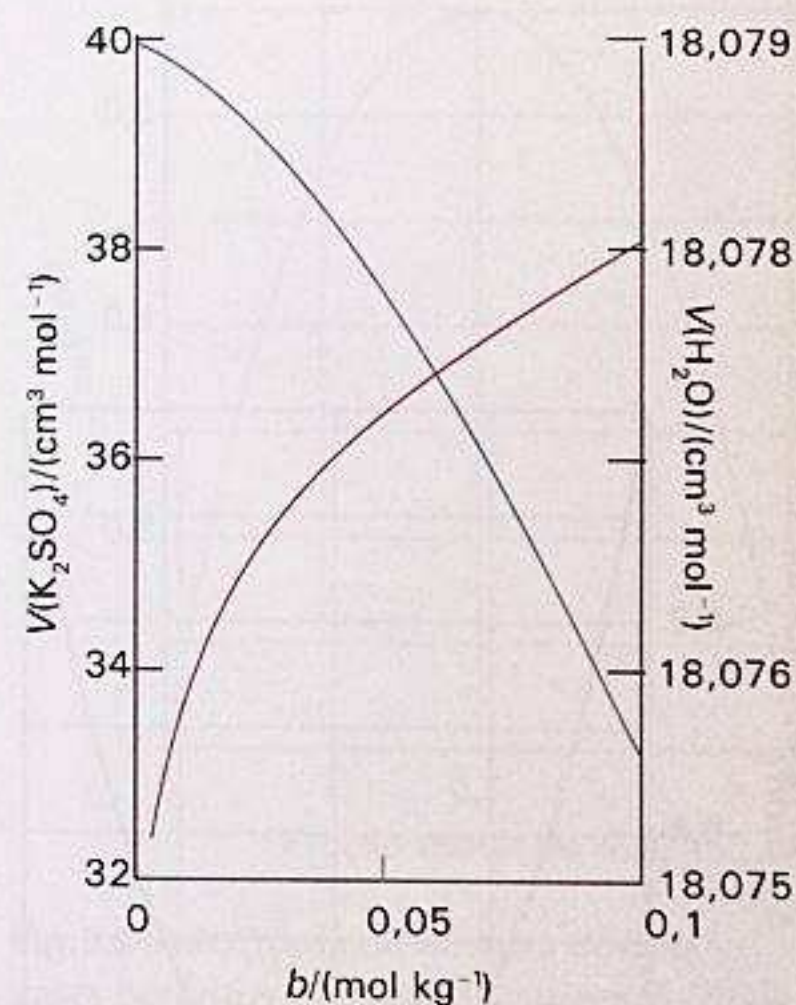



Fig. 5.5 Volumes parciais molares dos componentes da solução aquosa de sulfato de potássio. A cor azul corresponde à água, e a púrpura, ao sulfato de potássio.

5.2 A termodinâmica das misturas

Pontos fundamentais **(a) A energia de Gibbs de uma mistura é calculada pela diferença entre as energias de Gibbs antes e após o processo de mistura: essa grandeza é negativa para gases perfeitos na mesma pressão. (b) A entropia de mistura de gases perfeitos inicialmente à mesma pressão é positiva e a entalpia de mistura é nula.**

A dependência entre a energia de Gibbs de uma mistura e a composição da mistura é dada pela Eq. 5.5. Sabemos que, a uma temperatura e pressão constantes, os sistemas tendem à menor energia de Gibbs possível. As duas observações permitem que se aplique a termodinâmica à discussão das variações espontâneas de composição, como ocorre quando se misturam duas substâncias. Um exemplo simples de um processo espontâneo de mistura é o de dois gases colocados num mesmo recipiente. A mistura dos dois gases é espontânea e, por isso, deve corresponder a uma diminuição de G. Veremos agora como exprimir quantitativamente esta ideia.

n_A, T, p

n_B, T, p

T, p_A, p_B com $p_A + p_B = p$

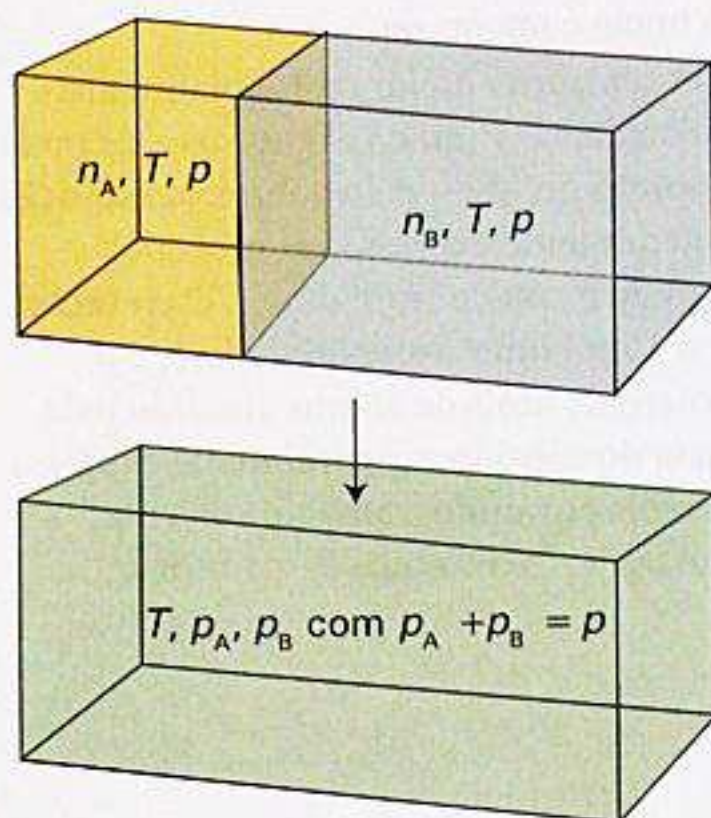



Fig. 5.6 O esquema para o cálculo das funções termodinâmicas da mistura de dois gases perfeitos.

(a) A energia de Gibbs da mistura de gases perfeitos

Sejam n_A e n_B os números de mols de dois gases perfeitos contidos em dois recipientes. Os dois gases estão à temperatura T e sob a pressão p (Fig. 5.6). Os potenciais químicos dos dois gases correspondem aos potenciais químicos dos gases "puros", que são obtidos pela aplicação da definição $\mu = G_m$ à Eq. 3.60:

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln \frac{p}{p^{\circ}} \qquad (5.14a)^{\circ}$$

Variação do potencial químico de um gás perfeito com a pressão

em que μ° é o **potencial químico padrão**, ou seja, o potencial químico do gás puro na pressão de 1 bar. A notação fica muito mais simplificada se p simbolizar a pressão em relação a p°, isto é, se substituirmos p/p° por p, pois então podemos escrever que

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln p \qquad \{5.14b\}^{\circ}$$

As equações para as quais vale esta convenção serão identificadas como {1}, {2}, ... Para usá-las, é preciso substituir p pelo quociente p/p°. Na prática, isto significa usar o valor numérico de p em bar. A energia de Gibbs do sistema total é dada pela Eq. 5.5:

$$G_i = n_A\mu_A + n_B\mu_B = n_A(\mu_A^{\circ} + RT \ln p) + n_B(\mu_B^{\circ} + RT \ln p) \qquad \{5.15a\}^{\circ}$$

Depois da mistura dos dois gases, as pressões parciais dos gases são p_A e p_B, sendo $p_A + p_B = p$. A energia de Gibbs total assume então o valor

$$G_f = n_A(\mu_A^{\circ} + RT \ln p_A) + n_B(\mu_B^{\circ} + RT \ln p_B) \qquad \{5.15b\}^{\circ}$$

A diferença $G_f - G_i$, a **energia de Gibbs de mistura**, $\Delta_{mis}G$, é, portanto,

$$\Delta_{mis}G = n_A RT \ln \frac{p_A}{p} + n_B RT \ln \frac{p_B}{p} \qquad (5.15c)^{\circ}$$

Podemos agora substituir n_J por $x_J n$, em que n é o número total de mols de A e B, e usar a relação entre pressão parcial e fração molar (Seção 1.2c) para escrever $p_J/p = x_J$ para cada componente, o que dá

$$\Delta_{mis}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \qquad (5.16)^{\circ}$$

Energia de Gibbs de mistura de gases perfeitos

Como as frações molares são sempre menores do que 1, os logaritmos nesta equação são negativos, e $\Delta_{mis}G < 0$ (Fig. 5.7). A conclusão de $\Delta_{mis}G$ ser negativa, para todas as composições, confirma a hipótese de que os gases perfeitos se misturam espontaneamente em quaisquer proporções. Esta equação mostra também outros aspectos quantitativos do processo que vão além da observação trivial da misturação.

$\Delta_{mis}G/nRT$

0

−0,2

−0,4

−0,6

−0,8

0 0,5 1

Fração molar de A, x_A

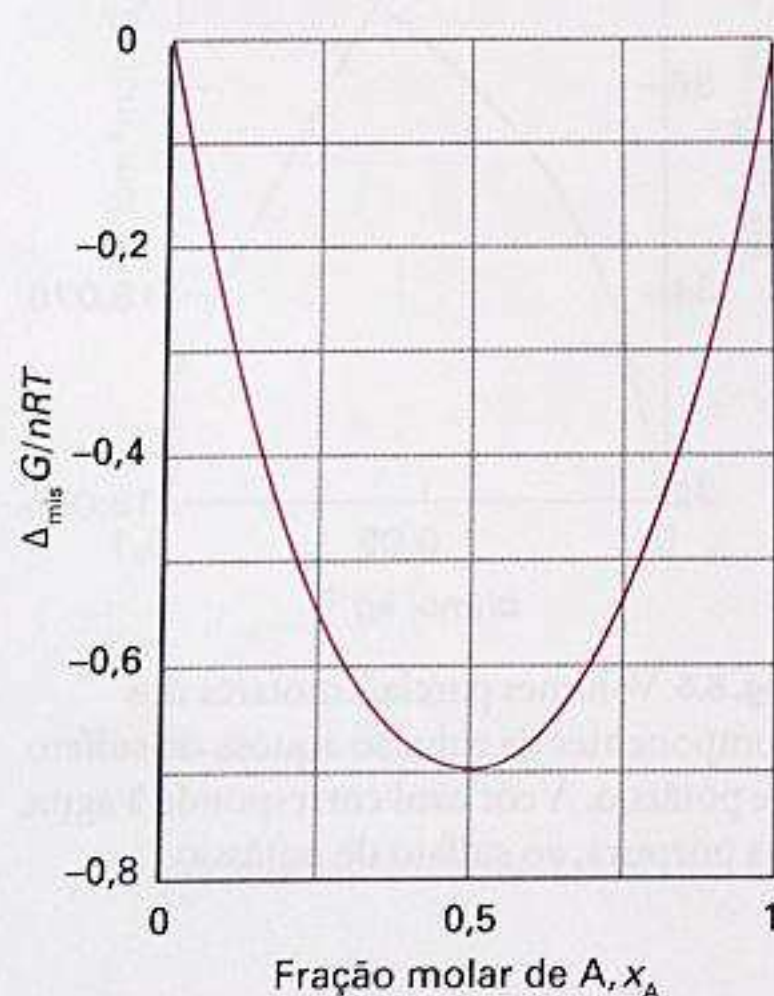



Fig. 5.7 A energia de Gibbs de mistura de dois gases perfeitos e (como discutiremos adiante) de dois líquidos que formam uma solução ideal. A energia de Gibbs de mistura é negativa para qualquer composição e qualquer temperatura, de modo que os gases perfeitos misturam-se espontaneamente em quaisquer proporções.

InterAtividade Trace os gráficos de $\Delta_{mis}G$ contra x_A em diferentes temperaturas, na faixa de 298 K a 500 K. Para que valores de x_A o $\Delta_{mis}G$ depende mais fortemente da temperatura?

Exemplo 5.2 *Cálculo da energia de Gibbs de mistura*

Um recipiente está dividido em dois compartimentos iguais (Fig. 5.8). Um deles tem 3,0 mol de H_2, a 25°C; o outro tem 1,0 mol de N_2(g), a 25°C. Calcule a energia de Gibbs de mistura quando se remove a separação entre os dois compartimentos. Admita que o comportamento dos gases seja o de gás perfeito.

Método A Eq. 5.16 não pode ser usada diretamente, pois os dois gases estão inicialmente em pressões diferentes. Calculamos a energia de Gibbs inicial a partir dos potenciais químicos. Para isto, necessitamos da pressão de cada gás. Vamos considerar p como a pressão do nitrogênio; então, a pressão do hidrogênio, como múltiplo de p, pode ser determinada a partir da lei dos gases perfeitos. Depois, calculamos a energia do sistema quando a separação é removida. O volume de cada gás duplica e a respectiva pressão parcial cai à metade.

Resposta Sendo p a pressão do nitrogênio e $3p$ a pressão do hidrogênio, a energia de Gibbs inicial é

$$G_i = (3{,}0 \text{ mol})\{\mu^{\circ}(H_2) + RT \ln 3p\} + (1{,}0 \text{ mol})\{\mu^{\circ}(N_2) + RT \ln p\}$$

Quando a partição é removida e cada gás ocupa o dobro do volume original, a pressão parcial do nitrogênio cai para $\frac{1}{2}p$ e a do hidrogênio para $\frac{3}{2}p$. Portanto, a energia de Gibbs passa a

$$G_f = (3{,}0 \text{ mol})\{\mu^{\circ}(H_2) + RT \ln \tfrac{3}{2}p\} + (1{,}0 \text{ mol})\{\mu^{\circ}(N_2) + RT \ln \tfrac{1}{2}p\}$$

A energia de Gibbs de mistura é a diferença entre as duas expressões anteriores:

$$\Delta_{mis}G = (3{,}0\text{ mol})RT\ln\left(\frac{\frac{3}{2}p}{3p}\right) + (1{,}0\text{ mol})RT\ln\left(\frac{\frac{1}{2}p}{p}\right)$$
$$= -(3{,}0\text{ mol})RT\ln 2 - (1{,}0\text{ mol})RT\ln 2$$
$$= -(4{,}0\text{ mol})RT\ln 2 = -6{,}9\text{ kJ}$$

Neste exemplo, o valor da $\Delta_{mis}G$ é dado pela soma de duas parcelas: a parcela da mistura e a parcela da modificação da pressão dos dois gases até a pressão final, $2p$. Quando 3,0 mol de H_2 misturam-se com 1,0 mol de N_2 na mesma pressão, com os volumes dos vasos ajustados de acordo, a variação da energia de Gibbs é $-5{,}6$ kJ. Entretanto, não se engane em interpretar o sinal negativo da energia de Gibbs como um sinal de espontaneidade: neste caso, a pressão varia, e $\Delta G < 0$ é uma indicação de mudança espontânea somente a uma temperatura e pressão constantes.

Exercício proposto 5.3 Suponhamos que 2,0 mol de H_2 a 2,0 atm e 25°C e 4,0 mol de N_2 a 3,0 atm e 25°C sejam misturados a volume constante. Calcule $\Delta_{mis}G$. Qual seria o valor de $\Delta_{mis}G$ se as pressões iniciais dos dois gases fossem iguais?

[−9,7 kJ, −9,5 kJ]

Fig. 5.8 Os estados inicial e final no cálculo da energia de Gibbs de mistura de dois gases em pressões iniciais diferentes.

(b) Outras funções termodinâmicas de mistura

Como $(\partial G/\partial T)_{p,n} = -S$, segue-se imediatamente, da Eq. 5.16, que, para uma mistura de gases perfeitos, a entropia de mistura, $\Delta_{mis}S$, é

$$\Delta_{mis}S = \left(\frac{\partial \Delta_{mis}G}{\partial T}\right)_{p,n_A,n_B} = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \qquad (5.17)°$$

Entropia de mistura de gases perfeitos

Como $\ln x < 0$, a entropia de mistura $\Delta_{mis}S > 0$ para quaisquer composições (Fig. 5.9). Por exemplo, para números de mols dos gases iguais, temos $x_A = x_B = \frac{1}{2}$, e obtemos $\Delta_{mis}S = nR\ln 2$, com n sendo o número total de mols dos gases. Este aumento de entropia é o que se espera, pois quando um gás se mistura com outro o sistema fica mais desordenado.

Podemos calcular a **entalpia de mistura** (a variação de entalpia no processo de mistura), $\Delta_{mis}H$, isotérmica e isobárica, de dois gases perfeitos a partir de $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Segue-se, a partir das Eqs. 5.16 e 5.17, que

$$\Delta_{mis}H = 0 \qquad (5.18)°$$

Entalpia de mistura de gases perfeitos

A entalpia de mistura é nula, como se espera para um sistema em que não há interações entre as moléculas que formam a mistura gasosa. Conclui-se então que a força motriz da misturação espontânea dos dois gases provém, exclusivamente, do aumento da entropia do sistema, pois a entropia das vizinhanças não se altera.

Fig. 5.9 A entropia de mistura de dois gases perfeitos e (como discutiremos mais adiante) de dois líquidos que formam uma solução ideal. A entropia aumenta para qualquer composição e qualquer temperatura, de modo que os gases perfeitos misturam-se espontaneamente em quaisquer proporções. Como não há transferência de calor para as vizinhanças quando gases perfeitos se misturam, a entropia das vizinhanças do sistema não se altera. Por isso, o gráfico também mostra a variação de entropia do sistema mais a das vizinhanças quando ocorre a mistura dos gases.

5.3 Os potenciais químicos dos líquidos

Pontos fundamentais (a) A lei de Raoult fornece uma relação entre a pressão de vapor de uma substância e sua fração molar na mistura; ela é a base da definição de uma solução ideal. (b) A lei de Henry fornece uma relação entre a pressão de vapor de um soluto e sua fração molar em uma mistura; ela é a base para a definição de uma solução diluída ideal.

A fim de discutir as propriedades de equilíbrio das misturas líquidas, precisamos saber como a energia de Gibbs de um líquido varia com a composição. Para chegar a esse resultado, usamos o fato de que o potencial químico de uma substância presente como vapor em equilíbrio com o líquido deve ser igual ao potencial químico da substância na fase líquida.

(a) Soluções ideais

Identificaremos as grandezas pertinentes às substâncias puras pelo sobrescrito *, de modo que o potencial químico de A puro será escrito como μ_A^*, e como $\mu_A^*(\text{l})$ quando

Fig. 5.10 No equilíbrio, o potencial químico da substância A na fase gasosa é igual ao potencial químico da mesma substância na fase condensada. Esta igualdade se mantém se também houver um soluto presente. Como o potencial químico de A no vapor depende da pressão parcial de A no vapor, o potencial químico de A no líquido pode ser relacionado à sua pressão parcial de vapor.

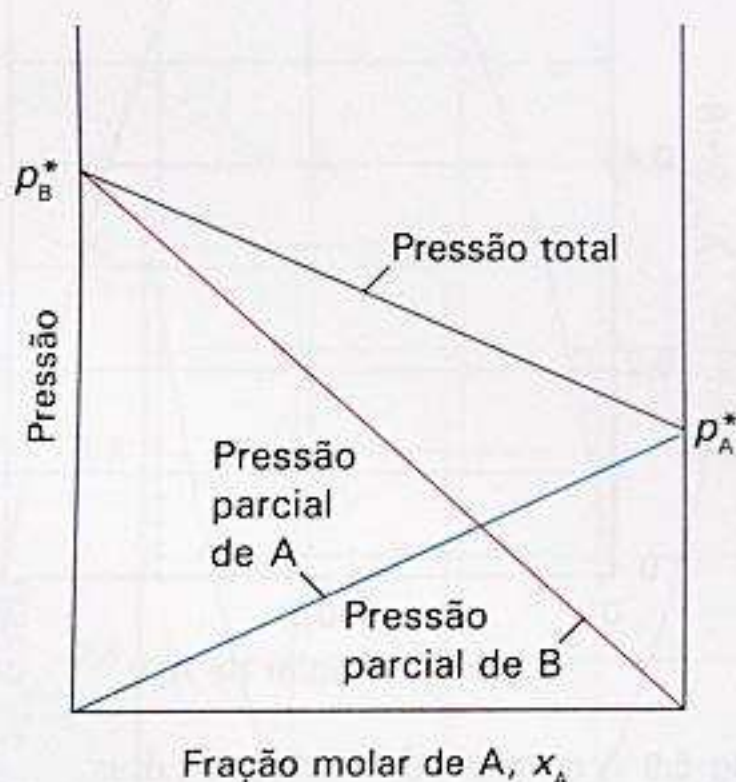



Fig. 5.11 A pressão total de vapor e as duas pressões parciais de vapor de uma mistura binária ideal variam linearmente com as frações molares dos componentes.

for preciso realçar que A é um líquido. Como a pressão de vapor de um líquido puro é p_A^*, vem, da Eq. 5.14, que o potencial químico de A no vapor (considerado como um gás perfeito) é $\mu_A^\circ + RT\ln p_A^*$ (em que p_A deve ser interpretado como a pressão relativa p_A/p°). No equilíbrio, os dois potenciais químicos são iguais (Fig. 5.10), de modo que podemos escrever:

$$\mu_A^* = \mu_A^\circ + RT\ln p_A^* \qquad (5.19a)^\circ$$

Se outra substância, um soluto, por exemplo, também estiver presente no líquido, o potencial químico de A no líquido é μ_A e a sua pressão de vapor é p_A. O vapor e o solvente permanecem em equilíbrio, e podemos escrever

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT\ln p_A \qquad (5.19b)^\circ$$

Combinamos agora as duas equações anteriores para eliminar o potencial químico padrão do gás. Para fazer isso, escrevemos a Eq. 5.19a como $\mu_A^\circ = \mu_A^* - RT\ln p_A^*$ e substituímos esta expressão na Eq. 5.19b, obtendo

$$\mu_A = \mu_A^* - RT\ln p_A^* + RT\ln p_A = \mu_A^* + RT\ln\frac{p_A}{p_A^*} \qquad (5.20)^\circ$$

Na etapa final nós nos baseamos na informação experimental adicional a respeito da relação entre as pressões de vapor e a composição do líquido. O químico francês, François Raoult, em uma série de experiências com líquidos quimicamente assemelhados uns com os outros (por exemplo, benzeno e metilbenzeno), descobriu que a razão entre a pressão parcial de vapor de cada componente e a pressão de vapor do componente puro, p_A/p_A^*, é aproximadamente igual à fração molar do componente A na mistura líquida. Esta descoberta é conhecida, nos dias de hoje, como **lei de Raoult**:

$$p_A = x_A p_A^* \qquad \text{Lei de Raoult} \qquad (5.21)^\circ$$

Esta lei está ilustrada na Fig. 5.11. Algumas misturas, especialmente quando os componentes são semelhantes estruturalmente, seguem bastante bem a lei de Raoult (Fig. 5.12). As misturas que obedecem a esta lei sobre todo o intervalo de composição, de A puro até B puro, são chamadas de **soluções ideais**. As equações válidas exclusivamente para as soluções ideais serão identificadas pelo sobrescrito °, como na Eq. 5.21.

Para uma solução ideal, vem, das Eqs. 5.20 e 5.21, que

$$\mu_A = \mu_A^* + RT\ln x_A \qquad \text{Potencial químico de um componente de uma solução ideal} \qquad (5.22)^\circ$$

Esta importante equação pode ser usada como a *definição* de uma solução ideal (de modo que a lei de Raoult é a consequência, não a causa da equação). Na realidade, ela é uma definição melhor do que a Eq. 5.21, pois não envolve a hipótese de que o vapor é um gás perfeito.

A origem molecular da lei de Raoult é o efeito do soluto na entropia da solução. No solvente puro, as moléculas têm uma certa desordem e uma entropia correspondente; a pressão de vapor representa, então, a tendência de o sistema e suas vizinhanças alcançarem uma entropia mais alta. Quando um soluto está presente, a solução tem uma desordem maior do que a do solvente puro, pois não podemos garantir que uma molécula escolhida aleatoriamente será a do solvente. Como a entropia da solução é mais alta que a do solvente puro, a solução tem uma tendência menor de adquirir uma entropia ainda maior pela vaporização do solvente. Em outras palavras, a pressão de vapor do solvente na solução é mais baixa que a do solvente puro.

Algumas soluções têm comportamento significativamente diferente do previsto pela lei de Raoult (Fig. 5.13). Porém, mesmo em casos extremos, a lei é obedecida com aproximação crescente à medida que o componente em excesso (o solvente) se aproxima da respectiva pureza. A lei é então uma boa aproximação para as propriedades do solvente quando a solução é diluída.

(b) Soluções diluídas ideais

Nas soluções ideais, o soluto obedece à lei de Raoult tão bem quanto o solvente. Entretanto, o químico inglês William Henry descobriu experimentalmente que, no caso de

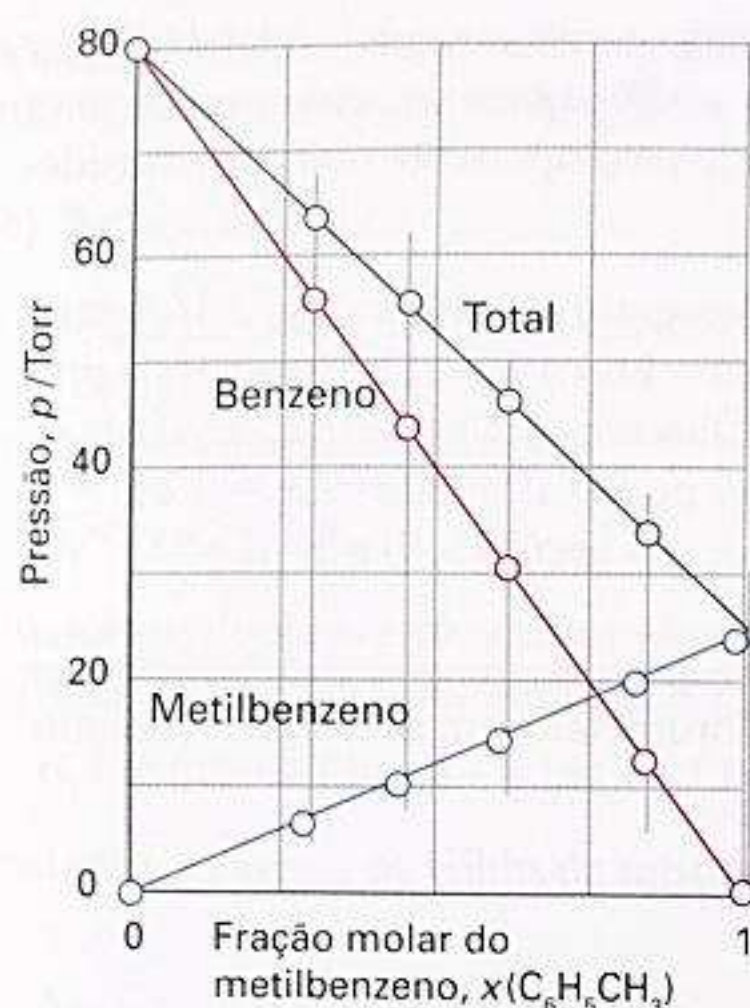



Fig. 5.12 Dois líquidos semelhantes, neste caso benzeno e metilbenzeno (tolueno), comportam-se quase idealmente, e a variação das respectivas pressões de vapor com a composição é muito parecida com a variação em uma solução ideal.

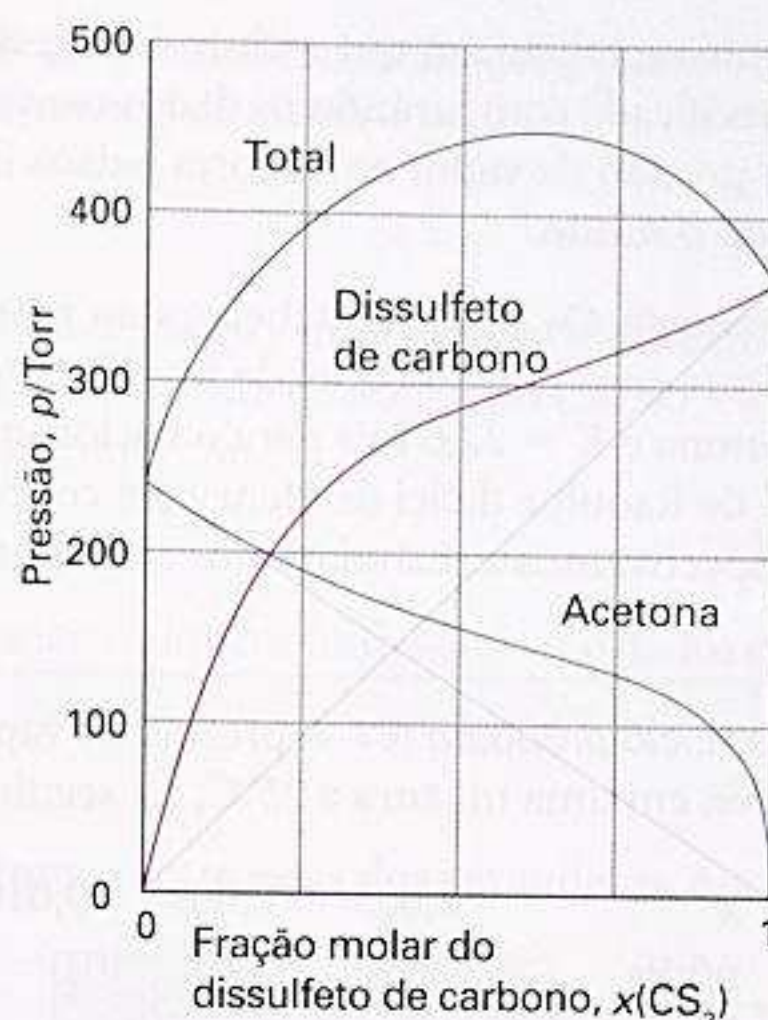



Fig. 5.13 Soluções de líquidos quimicamente diferentes exibem grandes desvios em relação à idealidade (neste caso, observa-se o comportamento das pressões de vapor do dissulfeto de carbono e da acetona, propanona).

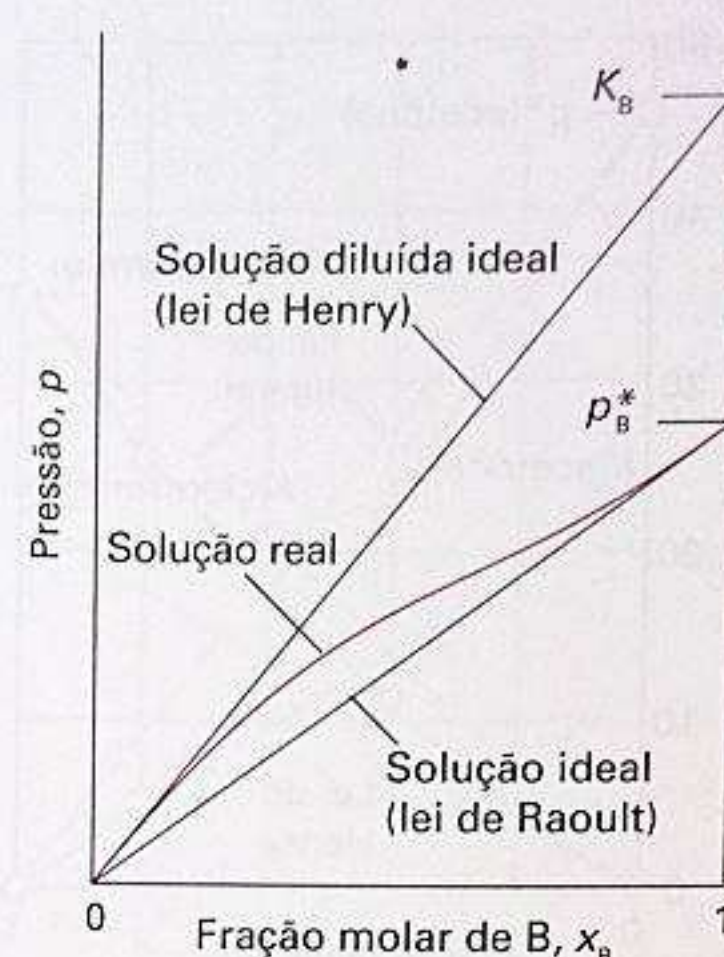



Fig. 5.14 Quando um componente (o solvente) é quase puro, a pressão de vapor é proporcional à sua fração molar com um coeficiente angular (uma constante de proporcionalidade) p_B^* (lei de Raoult). Quando é o componente em menor quantidade (o soluto), a sua pressão de vapor continua a ser proporcional à fração molar, mas a constante de proporcionalidade agora é K_B (lei de Henry).

soluções reais em concentrações baixas, embora a pressão de vapor do soluto seja proporcional à fração molar do soluto, a constante de proporcionalidade não é a pressão de vapor da substância pura (Fig. 5.14). A **lei de Henry** é:

$$p_B = x_B K_B \quad \text{Lei de Henry} \quad (5.23)^\circ$$

Nesta expressão, x_B é a fração molar do soluto e K_B é uma constante empírica (que tem a dimensão de pressão) determinada de modo que a curva da pressão de vapor de B contra a sua fração molar seja tangente à curva experimental em $x_B = 0$.

As misturas em que o soluto obedece à lei de Henry e o solvente obedece à lei de Raoult são chamadas **soluções diluídas ideais**. Identificaremos as equações com um sobrescrito ° quando elas forem deduzidas da lei de Henry. A diferença entre o comportamento do soluto e o do solvente em concentrações baixas (expressos pelas leis de Henry e de Raoult, respectivamente) provém do fato de que em soluções diluídas as moléculas do solvente estão num ambiente muito semelhante ao que elas têm no líquido puro (Fig. 5.15). Ao contrário, as moléculas do soluto estão quase exclusivamente envolvidas pelas moléculas do solvente, o que é completamente diferente do ambiente quando o soluto está puro. Assim, o solvente se comporta como um líquido quase puro, enquanto o soluto se comporta de maneira muito diferente da do seu estado puro, a menos que as moléculas do solvente e do soluto sejam muito semelhantes. Neste caso, o soluto também obedece à lei de Raoult.

Fig. 5.15 Em uma solução diluída, as moléculas do solvente (esferas maiores) estão num ambiente que pouco difere do ambiente do solvente puro. As partículas do soluto, no entanto, estão num ambiente completamente diferente do ambiente no soluto puro.

Exemplo 5.3 *Investigação da validade da lei de Raoult e da lei de Henry*

As pressões de vapor de cada componente em uma mistura de propanona (acetona, A) e triclorometano (clorofórmio, C) foram medidas a 35°C e os resultados obtidos são os seguintes:

x_C	0	0,20	0,40	0,60	0,80	1
p_C/kPa	0	4,7	11	18,9	26,7	36,4
p_A/kPa	46,3	33,3	23,3	12,3	4,9	0

Comprove que a mistura se comporta de acordo com a lei de Raoult para o componente que estiver em grande excesso e de acordo com a lei de Henry para o componente minoritário. Ache as constantes da lei de Henry.

Método As leis de Raoult e de Henry dizem como é a forma das curvas da pressão de vapor em função da fração molar. Portanto, vamos representar em um gráfico as pressões parciais de vapor contra a fração molar de cada um dos componentes. A lei de Raoult é verificada comparando os dados com a reta $p_J = x_J p_J^*$ para cada compo-

nente na região em que estiver de excesso (e agindo como solvente). A lei de Henry é verificada comparando os dados com a reta $p_J = x_J K'_J$, que é tangente a cada curva da pressão de vapor em valores baixos de x_J, onde o componente pode ser considerado o soluto.

Resposta Os dados da tabela estão representados graficamente na Fig. 5.16, juntamente com as retas da lei de Raoult. A lei de Henry leva a $K = 23{,}3$ kPa para a propanona e $K = 22{,}0$ kPa para o triclorometano. Observe como o sistema se afasta da lei de Raoult e da lei de Henry em concentrações pouco afastadas de $x = 1$ e $x = 0$, respectivamente. Estudaremos estes afastamentos nas Seções 5.10 e 5.11.

Fig. 5.16 Pressões parciais de vapor de uma mistura de clorofórmio (triclorometano) e acetona (propanona) conforme os dados experimentais apresentados no *Exemplo 5.3*. Os valores de K são obtidos pela extrapolação das pressões de vapor das soluções diluídas, conforme se explica no *Exemplo 5.3*.

Exercício proposto 5.4 A pressão de vapor do clorometano em diversas frações molares, em uma mistura a 25°C, é a seguinte:

x	0,005	0,009	0,019	0,024
p/kPa	27,3	48,4	101	126

Estime a constante da lei de Henry. [5 Mpa]

Em aplicações práticas, a lei de Henry é expressa em termos da molalidade, b, do soluto, $p_B = b_B K_B$. A Tabela 5.1 reproduz alguns dados da lei de Henry de acordo com esta convenção. Além de proporcionarem uma relação entre a fração molar do soluto e a respectiva pressão parcial, os dados da tabela também permitem o cálculo das solubilidades dos gases. Um conhecimento das constantes da lei de Henry para gases no sangue e nas gorduras é importante para a discussão da respiração, especialmente quando a pressão parcial do oxigênio é anormal, como nos mergulhos e nas escaladas, e para a discussão da ação de anestésicos gasosos.

Tabela 5.1* Constantes da lei de Henry para gases em água a 298 K

	K/(kPa kg mol^{-1})
CO_2	$3{,}01 \times 10^3$
H_2	$1{,}28 \times 10^5$
N_2	$1{,}56 \times 10^5$
O_2	$7{,}92 \times 10^4$

*Outros valores são apresentados na *Seção de dados*.

• **Uma breve ilustração**

Para estimar a solubilidade molar do oxigênio em água, a 25°C, e sob a pressão parcial de 21 kPa, que é a pressão parcial do oxigênio na atmosfera ao nível do mar, escrevemos

$$b_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{K_{O_2}} = \frac{21\ \text{kPa}}{7{,}9 \times 10^4\ \text{kPa mol}^{-1}} = 2{,}7 \times 10^{-4}\ \text{mol kg}^{-1}$$

A molalidade da solução saturada é, portanto, 0,27 mmol kg^{-1}. Para converter esta concentração em uma concentração molar, admitimos que a massa específica desta solução diluída seja aproximadamente igual à da água pura, a 25°C, ou seja, $\rho_{H_2O} = 0{,}99709$ kg dm^{-3}. Segue-se que a concentração molar do oxigênio é

$$[O_2] = b_{O_2} \times \rho_{H_2O} = 0{,}27\ \text{mmol kg}^{-1} \times 0{,}99709\ \text{kg dm}^{-3} = 0{,}27\ \text{mmol dm}^{-3}$$ •

Exercício proposto 5.5 Calcule a solubilidade molar do nitrogênio em água exposta ao ar, a 25°C. As pressões parciais foram calculadas no *Exemplo 1.3*. [0,51 mmol dm^{-3}]

As propriedades das soluções

Nesta seção vamos considerar a termodinâmica das misturas de líquidos. Inicialmente, consideramos o caso simples de misturas de líquidos que se misturam formando uma solução ideal. Assim, identificaremos as consequências termodinâmicas de as moléculas de uma espécie se misturarem aleatoriamente com moléculas de outra espécie. O cálculo fornece a base para a discussão dos desvios do comportamento ideal exibidos pelas soluções reais.

5.4 Misturas de líquidos

Pontos fundamentais **(a) A energia de Gibbs da mistura de dois líquidos para formar uma solução ideal é calculada da mesma maneira que para dois gases perfeitos. A entalpia de mistura é zero e a energia de Gibbs é devida inteiramente à entropia de mistura. (b) Uma solução regular é aquela para a qual a entropia de mistura é a mesma que a de uma solução ideal, mas a entalpia de mistura não é nula.**

A termodinâmica pode fornecer indicações das propriedades de misturas líquidas, e algumas ideias simples podem unificar todo este campo de estudo.

(a) Soluções ideais

A energia de Gibbs da mistura de dois líquidos para formar uma solução ideal é calculada exatamente da mesma maneira que no caso da mistura de dois gases (Seção 5.2). A energia de Gibbs total, antes de os líquidos se misturarem, é

$$G_i = n_A\mu_A^* + n_B\mu_B^* \quad (5.24a)$$

Quando os líquidos estão misturados, os potenciais químicos individuais são dados pela Eq. 5.22 e a energia de Gibbs total é

$$G_f = n_A\{\mu_A^* + RT\ln x_A\} + n_B\{\mu_B^* + RT\ln x_B\} \quad (5.24b)°$$

Portanto, a energia de Gibbs da mistura, a diferença entre essas duas grandezas, é

$$\Delta_{mis}G = nRT\{x_A\ln x_A + x_B\ln x_B\} \quad (5.25)°$$

Energia de Gibbs de mistura para formar uma solução ideal

em que $n = n_A + n_B$. Assim como na mistura de gases, conclui-se que a entropia da mistura dos dois líquidos é

$$\Delta_{mis}S = -nR\{x_A\ln x_A + x_B\ln x_B\} \quad (5.26)°$$

Entropia de mistura para formar uma solução ideal

Como $\Delta_{mis}H = \Delta_{mis}G + T\Delta_{mis}S = 0$, a entalpia da mistura ideal é nula. O volume ideal de mistura (a variação de volume devido à mistura) também é zero, pois segue-se, da Eq. 3.53 ($(\partial G/\partial p)_T = V$), que $\Delta_{mis}V = (\partial\Delta_{mis}G/\partial p)_T$, mas $\Delta_{mis}G$ na Eq. 5.25 é independente da pressão, de modo que a derivada em relação à pressão é zero.

A Eq. 5.26 é idêntica à referente a dois gases perfeitos, e todas as conclusões que valem num caso valem também no outro. A força motriz para a mistura é o aumento da entropia do sistema provocado pela misturação das moléculas, e a entalpia de mistura é nula. É conveniente realçar, porém, que a idealidade da solução é um tanto diferente do comportamento do gás perfeito. Num gás perfeito não existem interações entre as moléculas. Nas soluções ideais há interações, mas a energia média das interações A–B na mistura é igual à energia média das interações A–A e B–B nos líquidos puros. A variação da energia de Gibbs de mistura com a composição coincide com a que já apresentamos para os gases na Fig. 5.7; o mesmo vale para a entropia de mistura, na Fig. 5.9.

As soluções reais são constituídas por partículas cujas interações do tipo A–A, A–B e B–B são todas diferentes. Não somente pode haver variações de entalpia e de volume na mistura de dois líquidos, mas pode haver também uma contribuição extra à variação de entropia, pois as moléculas de um tipo podem ter a tendência a se aglomerarem em lugar de se dispersarem aleatoriamente entre as de outro tipo. Se a variação de entalpia for grande e positiva, ou se a variação de entropia for desfavorável (devido à reorganização das moléculas, o que contribui para uma mistura ordenada), então a energia de Gibbs da mistura pode ser positiva. Neste caso, a separação entre os líquidos é espontânea e os líquidos podem ser imiscíveis. Ou, então, os líquidos podem ser **parcialmente miscíveis**, o que significa que eles são solúveis apenas em uma certa faixa de composições.

Uma nota sobre a boa prática É com base nesta distinção (no segundo parágrafo) que o termo "gás perfeito" é preferível ao termo mais comum "gás ideal". Em uma solução ideal, existem interações, mas elas são efetivamente as mesmas entre as várias espécies. Em um gás perfeito, não somente as interações são as mesmas, mas elas também são nulas. Poucas pessoas, no entanto, se esforçam para fazer essa importante distinção.

(b) Funções de excesso e soluções regulares

As propriedades termodinâmicas das soluções reais exprimem-se convenientemente em termos das **funções de excesso**, X^E, a diferença entre uma grandeza termodinâmica observada para a solução e a mesma grandeza em uma solução ideal. A **entropia de excesso**, S^E, por exemplo, é definida por

$$S^E = \Delta_{mis}S - \Delta_{mis}S^{ideal} \quad [5.27]$$

Definição de entropia de excesso

em que $\Delta_{mis}S^{ideal}$ é dada pela Eq. 5.26. A entalpia de excesso e o volume de excesso são iguais à entalpia de mistura e ao volume de mistura, pois os valores ideais, nos dois casos, são nulos. A Fig. 5.17 mostra dois exemplos da dependência entre as funções molares de excesso e a composição. Na Fig. 5.17a, os valores positivos de H^E indicam que as interações A–B na mistura são mais fracas que as interações A–A e B–B nos líquidos puros (que são o benzeno e o ciclo-hexano puros). A forma simétrica da curva

Fig. 5.17 Funções de excesso obtidas experimentalmente a 25°C. (a) H^E do sistema benzeno/ciclo-hexano; o gráfico mostra que o processo de mistura dos dois líquidos é endotérmico (pois $\Delta_{mis}H = 0$ para uma solução ideal). (b) O volume de excesso, V^E, do sistema tetracloroetano/ciclopentano; o gráfico mostra que há contração em frações molares de tetracloroetano baixas, mas uma expansão em altas frações molares (pois $\Delta_{mis}V = 0$ para uma solução ideal).

reflete as intensidades semelhantes das interações A–A e B–B. A Fig. 5.17b mostra a dependência que tem o volume de excesso, V^E, de uma mistura de tetracloroeteno e ciclopentano com a composição. Para frações molares elevadas de ciclopentano, a solução se contrai pela adição de tetracloroeteno, pois a estrutura anular do ciclopentano leva a um empacotamento ineficiente de moléculas; à medida que o tetracloroeteno é adicionado, as moléculas na mistura se empacotam mais firmemente. Da mesma forma para frações molares elevadas de tetracloroeteno, a solução se expande pela adição de ciclopentano, pois as moléculas de tetracloroeteno são quase planas e se empacotam eficientemente no líquido puro, mas o empacotamento é rompido pela adição dos anéis de ciclopentano.

O afastamento a partir do zero das funções de excesso mostra o grau do afastamento da solução em relação à idealidade. Neste sentido, um sistema modelo útil é a **solução regular**, uma solução em que $H^E \neq 0$ mas $S^E = 0$. Podemos, então, considerar uma solução regular como uma solução em que os dois tipos de moléculas distribuem-se aleatoriamente (como no caso de uma solução ideal), mas têm energias de interação diferentes umas das outras. Esta discussão pode ser feita de forma mais quantitativa supondo-se que a entalpia de excesso varia com a composição de acordo com

$$H^E = n\xi RTx_A x_B \tag{5.28}$$

em que ξ (csi) é um parâmetro adimensional que é uma medida da energia das interações AB em relação às interações AA e BB. A função dada pela Eq. 5.28 está representada no gráfico da Fig. 5.18 e, como pode ser visto, a curva obtida parece-se com a curva experimental da Fig. 5.17. Se $\xi < 0$, o processo de mistura é exotérmico e as interações soluto-solvente são mais favorecidas do que as interações solvente-solvente e soluto-soluto. Se $\xi > 0$, então a misturação é endotérmica. Como a entropia de mistura tem seu valor ideal para uma solução regular, a energia de Gibbs de excesso é igual à entalpia de excesso, e a energia de Gibbs de mistura é

$$\Delta_{mis}G = nRT\{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \xi x_A x_B\} \tag{5.29}$$

A Fig. 5.19 mostra como $\Delta_{mis}G$ varia com a composição para valores diferentes de ξ. A característica importante que se observa é que, quando $\xi > 2$, o gráfico mostra dois mínimos separados por um máximo. Isto implica que, para $\xi > 2$, o sistema se separará espontaneamente em duas fases com composições que correspondem aos dois mínimos, pois esta separação possibilita uma redução na energia de Gibbs. Retornaremos a este ponto nas Seções 5.6 e 5.10.

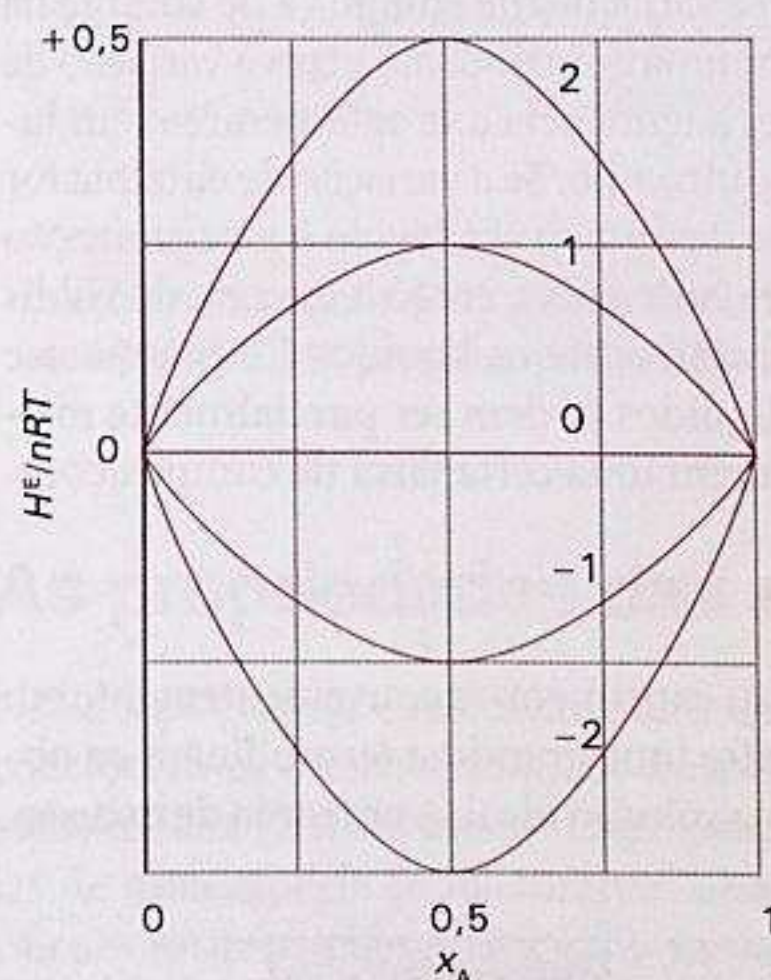



Fig. 5.18 A entalpia de excesso de acordo com um modelo em que ela é proporcional a $\xi x_A x_B$, para valores diferentes do parâmetro ξ.

InterAtividade Usando o gráfico desta figura, fixe ξ e varie a temperatura. Para que valor de x_A a entalpia de excesso depende da temperatura mais fortemente?

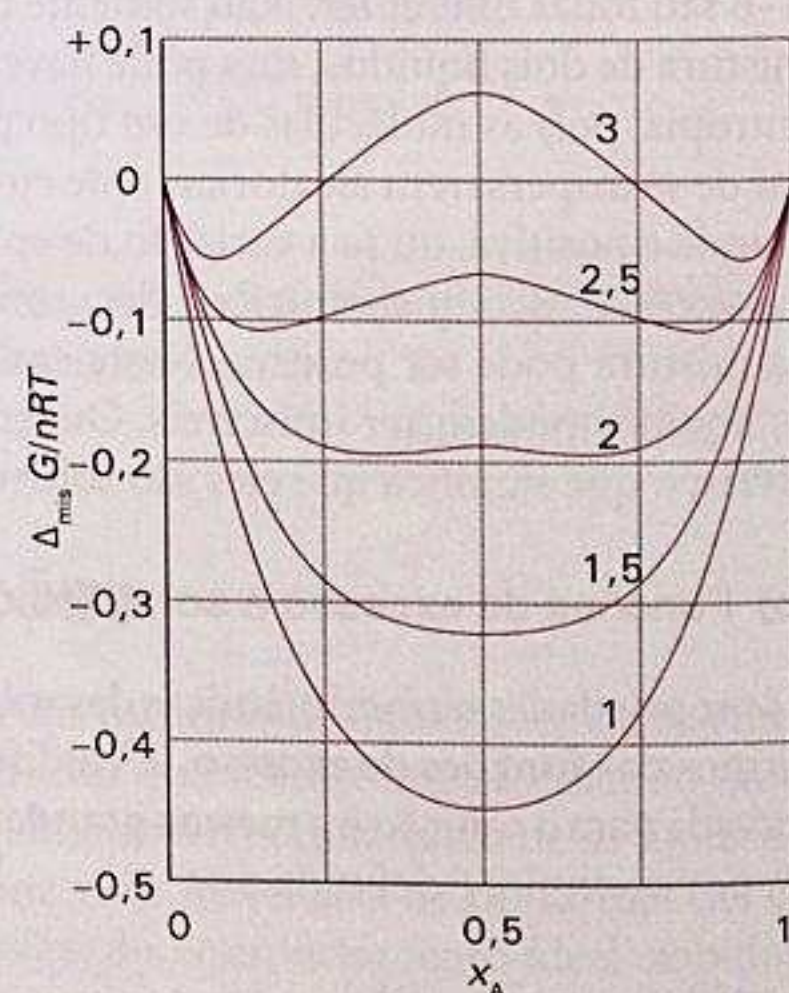



Fig. 5.19 A energia de Gibbs de mistura para valores diferentes do parâmetro ξ.

5.5 Propriedades coligativas

Pontos fundamentais Uma propriedade coligativa depende do número de partículas de soluto presentes e não de sua natureza. (a) Todas as propriedades coligativas resultam da diminuição do potencial químico do solvente líquido provocado pela presença do soluto. (b) A elevação do ponto de ebulição é proporcional à molalidade do soluto. (c) O abaixamento do ponto de congelamento também é proporcional à molalidade do soluto. (d) Solutos com alto ponto de fusão e entalpias de fusão elevadas têm baixa solubilidade em temperaturas ambientes. (e) A relação entre a pressão osmótica e a concentração molar do soluto é dada pela equação de van' t Hoff, e é um método sensível para a determinação da massa molar.

As propriedades que estudaremos a seguir são o abaixamento da pressão de vapor, a elevação do ponto de ebulição (elevação ebulioscópica), o abaixamento do ponto de congelamento (abaixamento crioscópico) e a pressão osmótica, todas provocadas pela presença de um soluto. Em soluções diluídas, estas propriedades dependem exclusivamente do número de partículas do soluto presentes e não da natureza das partículas. Por isso, essas propriedades são denominadas **propriedades coligativas** (significando que "dependem do conjunto" e não do indivíduo).

Vamos admitir, na exposição a seguir, que o soluto não seja volátil, de modo que ele não contribui para o vapor da solução. Admitiremos também que o soluto não se dissolve no solvente sólido, ou seja, o solvente sólido puro se separa quando a solução é congelada. Esta última hipótese é bastante severa, embora seja correta para muitas misturas; ela pode ser evitada à custa de muito trabalho algébrico que não introduz nenhum princípio novo.

(a) Os aspectos comuns das propriedades coligativas

Todas as propriedades coligativas provêm da diminuição do potencial químico do solvente líquido provocado pela presença do soluto. Para uma solução diluída ideal, a diminuição faz este potencial passar de μ_A^*, quando o solvente está puro, para $\mu_A^* + RT \ln x_A$, quando o soluto está presente ($\ln x_A$ é negativo, pois $x_A < 1$). Não há nenhuma influência direta do soluto sobre o potencial químico do solvente na fase vapor ou do solvente sólido, pois não existe soluto no vapor ou no sólido, de acordo com as hipóteses adotadas. Como se vê na Fig. 5.20, a redução do potencial químico do solvente implica que o equilíbrio líquido-vapor ocorra em temperaturas maiores (o ponto de ebulição do solvente se eleva) e que o equilíbrio sólido-líquido ocorra em temperaturas menores (o ponto de congelamento do solvente fica menor).

Fig. 5.20 O potencial químico de um solvente na presença de um soluto. O abaixamento do potencial químico do líquido tem um efeito maior sobre o ponto de congelamento do que sobre o ponto de ebulição em virtude dos ângulos de interseção das retas.

A origem molecular do abaixamento do potencial químico não é a energia de interação das partículas do soluto e do solvente, pois o abaixamento ocorre também nas soluções ideais (nas quais a entalpia de mistura é nula). Se não é um efeito da entalpia, deve ser um efeito da entropia. A pressão de vapor de um líquido puro reflete a tendência de a solução atingir maior entropia, que pode ser alcançada se o líquido vaporiza formando um gás. Quando um soluto está presente, há uma contribuição adicional para a entropia do líquido, mesmo em uma solução ideal. Como a entropia da solução já é maior do que a do líquido puro, a tendência à formação de gás fica reduzida (Fig. 5.21). O efeito da presença do soluto aparece, então, como um abaixamento da pressão de vapor e, portanto, uma elevação do ponto de ebulição. Analogamente, a maior desordem da solução se opõe à tendência ao congelamento. Consequentemente, é necessário alcançar uma temperatura mais baixa para que se consiga o equilíbrio entre o sólido e a solução. Por isso, o ponto de congelamento fica mais baixo.

O raciocínio para a discussão quantitativa da elevação do ponto de ebulição e do abaixamento do ponto de congelamento é encontrar a temperatura em que, a 1 atm, uma fase pura (o vapor do solvente puro ou o solvente sólido puro) tem o mesmo potencial químico que o solvente na solução. Esta é a nova temperatura de equilíbrio para a transição de fase a 1 atm e corresponde ao novo ponto de ebulição do solvente na solução ou ao novo ponto de congelamento do solvente na solução.

Fig. 5.21 A pressão de vapor de um líquido puro é o resultado de um equilíbrio entre o aumento da desordem, devido à vaporização, e a diminuição da desordem nas vizinhanças do sistema.
(a) A estrutura do líquido está representada, muito esquematicamente, pelo reticulado ordenado das malhas quadradas.
(b) Quando o soluto (malhas quadradas escuras) está presente, a desordem da fase condensada é relativamente maior do que a do líquido puro, e há uma diminuição da tendência de passagem para a fase vapor, caracteristicamente desordenada.

(b) Elevação do ponto de ebulição (elevação ebulioscópica)

O equilíbrio heterogêneo que interessa quando se considera a ebulição é o equilíbrio entre o solvente no vapor e o solvente na solução, a 1 atm (Fig. 5.22). O solvente será simbolizado por A e o soluto por B. O equilíbrio ocorre em uma temperatura em que

$$\mu_A^*(g) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A \qquad (5.30)^\circ$$

(A pressão de 1 atm é a mesma nas duas fases, e não precisa ser explicitada.) Demonstramos, na *Justificativa* a seguir, que esta equação implica que a presença de um soluto

com uma fração molar x_B provoca um aumento no ponto de ebulição normal do solvente de T^* para $T^* + \Delta T$, no qual

$$\Delta T = Kx_B \qquad K = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{vap}H} \tag{5.31}°$$

Justificativa 5.1 *A elevação ebulioscópica de um solvente*

A Eq. 5.30 pode ser escrita como

$$\ln x_A = \frac{\mu_A^*(g) - \mu_A^*(l)}{RT} = \frac{\Delta_{vap}G}{RT}$$

na qual $\Delta_{vap}G$ é a energia de Gibbs de vaporização do solvente puro (A). Inicialmente, encontramos a relação entre a variação de composição e a variação resultante no ponto de ebulição. Derivamos ambos os lados em relação à temperatura e usamos a equação de Gibbs-Helmholtz (Eq. 3.55, $(\partial(G/T)/\partial T)_p = -H/T^2$) para expressar o termo da direita:

$$\frac{d\ln x_A}{dT} = \frac{1}{R}\frac{d(\Delta_{vap}G/T)}{dT} = -\frac{\Delta_{vap}H}{RT^2}$$

Multiplicamos agora ambos os lados por dT e integramos, de $x_A = 1$, correspondendo a $\ln x_A = 0$ (quando $T = T^*$, o ponto de ebulição de A puro), até x_A (quando o ponto de ebulição é T):

$$\int_0^{\ln x_A} d\ln x_A = -\frac{1}{R}\int_{T^*}^{T} \frac{\Delta_{vap}H}{T^2}dT$$

O lado esquerdo é integrado até $\ln x_A$, que é igual a $\ln(1 - x_B)$. O lado direito pode ser integrado se assumimos que a entalpia de vaporização é uma constante na pequena faixa de temperaturas envolvida. Nestas condições, a entalpia de vaporização pode ser retirada para fora da integral. Assim, obtemos

$$\ln(1 - x_B) = -\frac{\Delta_{vap}H}{R}\int_{T^*}^{T}\frac{1}{T^2}dT$$

e, portanto,

$$\ln(1 - x_B) = \frac{\Delta_{vap}H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)$$

Admitimos agora que a quantidade de soluto presente seja tão pequena que $x_B \ll 1$. Podemos então considerar que $\ln(1 - x_B) = -x_B$ e, consequentemente, obtemos

$$x_B = \frac{\Delta_{vap}H}{R}\left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T}\right)$$

Finalmente, como $T \approx T^*$, segue-se também que

$$\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} = \frac{T - T^*}{TT^*} \approx \frac{\Delta T}{T^{*2}}$$

em que $\Delta T = T - T^*$. A equação obtida pode então ser reescrita na forma da Eq. 5.31.

Fig. 5.22 O equilíbrio heterogêneo envolvido no cálculo da elevação ebulioscópica é entre o componente A puro na fase vapor e o componente A na mistura. Neste caso, A é o solvente e B um soluto não volátil.

Um breve comentário

A expansão em série de um logaritmo natural é

$$\ln(1 - x) = -x - \tfrac{1}{2}x^2 - \tfrac{1}{3}x^3 \cdots$$

desde que $-1 < x < 1$. Se $x \ll 1$, então os termos envolvendo x elevado a uma potência maior do que 1 são muito menores do que x, de modo que $\ln(1 - x) \approx -x$.

Como a Eq. 5.31 não faz referência à natureza do soluto, mas somente à sua fração molar, concluímos que a elevação ebulioscópica é uma propriedade coligativa. O valor de ΔT depende das propriedades do solvente, e as maiores elevações ocorrerão com solventes que têm pontos de ebulição elevados.[1] Para aplicações práticas da Eq. 5.31, observamos que a fração molar de B é proporcional à sua molalidade, b, na solução (as soluções são diluídas), e escrevemos

$$\Delta T = K_{eb}b \qquad \text{Elevação ebulioscópica} \tag{5.32}$$

em que K_{eb} é a **constante ebulioscópica**, empírica, do solvente (Tabela 5.2).

[1] De acordo com a regra de Trouton (Seção 3.3b), $\Delta_{vap}H/T^*$ é uma constante; portanto, a Eq. 5.31 tem a forma $\Delta T \propto T^*$ e é independente de $\Delta_{vap}H$.

Tabela 5.2* Constante crioscópica e constante ebulioscópica

	$K_f/(\text{K kg mol}^{-1})$	$K_b/(\text{K kg mol}^{-1})$
Benzeno	5,12	2,53
Cânfora	40	
Fenol	7,27	3,04
Água	1,86	0,51

*Outros valores são apresentados na *Seção de dados*.

(c) Diminuição do ponto de congelamento (abaixamento crioscópico)

O equilíbrio heterogêneo que agora interessa é entre o solvente A puro, sólido, e a solução com o soluto presente em uma fração molar x_B (Fig. 5.23). No ponto de congelamento (ponto de fusão), os potenciais químicos de A nas duas fases são iguais:

$$\mu_A^*(\text{s}) = \mu_A^*(\text{l}) + RT\ln x_A \qquad (5.33)°$$

A única diferença entre este cálculo e o anterior é o aparecimento do potencial químico do sólido em lugar do potencial químico do vapor. Portanto, podemos escrever o resultado diretamente a partir da Eq. 5.31:

$$\Delta T = K'x_B \qquad K' = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{\text{fus}}H} \qquad (5.34)°$$

na qual ΔT é o abaixamento crioscópico, $T^* - T$, e $\Delta_{\text{fus}}H$ é a entalpia de fusão do solvente. Os abaixamentos maiores são observados para os solventes que têm entalpias de fusão baixas e pontos de fusão elevados. Quando a solução é diluída, a fração molar é proporcional à molalidade do soluto, b, e é comum escrever a equação anterior como

$$\Delta T = K_f b \qquad \boxed{\text{Abaixamento do ponto de congelamento}} \qquad (5.35)$$

na qual K_f é a **constante crioscópica** empírica (Tabela 5.2). Uma vez conhecida a constante crioscópica de um solvente, o abaixamento crioscópico pode ser usado para medir a massa molar de um soluto através de uma técnica conhecida como **crioscopia**. Entretanto, atualmente, esta técnica tem praticamente somente interesse histórico.

(d) Solubilidade

Embora a solubilidade não seja estritamente uma propriedade coligativa (pois a solubilidade varia com a natureza do soluto), ela pode ser estimada pela mesma técnica de cálculo que vimos usando. Quando um soluto sólido fica em contato com um solvente, ocorre a sua dissolução até que a solução esteja saturada. A saturação é um estado de equilíbrio, com o soluto não dissolvido em equilíbrio com o soluto dissolvido. Portanto, em uma solução saturada o potencial químico do soluto sólido puro, $\mu_B^*(\text{s})$, é igual ao potencial químico do soluto B em solução, μ_B (Fig. 5.24). Como este último é dado por $\mu_B = \mu_B^*(\text{l}) + RT\ln x_B$, podemos escrever

$$\mu_B^*(\text{s}) = \mu_B^*(\text{l}) + RT\ln x_B \qquad (5.36)°$$

Esta expressão é igual à equação inicial da seção anterior, exceto que as grandezas se referem ao soluto B e não ao solvente A. Nós agora mostramos, na *Justificativa* a seguir, que

$$\ln x_B = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{R}\left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T}\right) \qquad \boxed{\text{Solubilidade ideal}} \qquad (5.37)°$$

Justificativa 5.2 *A solubilidade de um soluto ideal*

O ponto de partida é o mesmo que na *Justificativa 5.1*, mas o objetivo final é diferente. Neste caso, queremos determinar a fração molar do soluto B em uma solução saturada quando a temperatura é T. Então, reordenamos a Eq. 5.36 na forma

$$\ln x_B = \frac{\mu_B^*(\text{s}) - \mu_B^*(\text{l})}{RT} = -\frac{\Delta_{\text{fus}}G}{RT}$$

Como na *Justificativa 5.1*, relacionamos a variação de composição d ln x_B à variação de temperatura através da diferenciação e usamos a equação de Gibbs-Helmholtz. A seguir

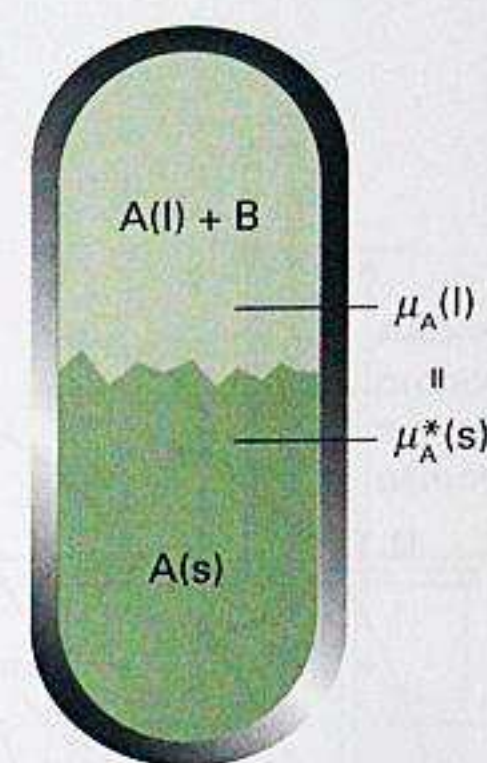



Fig. 5.23 O equilíbrio heterogêneo envolvido no cálculo do abaixamento crioscópico é o equilíbrio entre o componente A sólido puro e o componente A na solução. Neste caso, A é o solvente e B um soluto, que é insolúvel em A sólido.

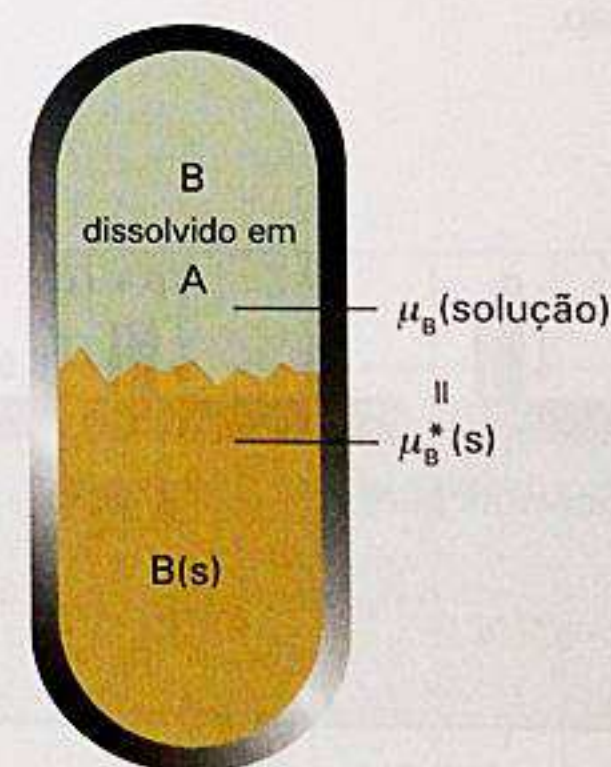



Fig. 5.24 O equilíbrio heterogêneo envolvido no cálculo da solubilidade é entre o sólido puro B e o componente B na solução.

integramos da temperatura de fusão de B (quando $x_B = 1$ e $\ln x_B = 0$) até a menor temperatura de interesse (quando x_B tem um valor entre 0 e 1):

$$\int_0^{\ln x_B} d\ln x_B = \frac{1}{R}\int_{T^*}^{T} \frac{\Delta_{fus}H}{T^2}dT$$

Se admitirmos que a entalpia de fusão de B é constante na faixa de temperaturas de interesse, ela pode ser retirada da integral e obtemos a Eq. 5.37.

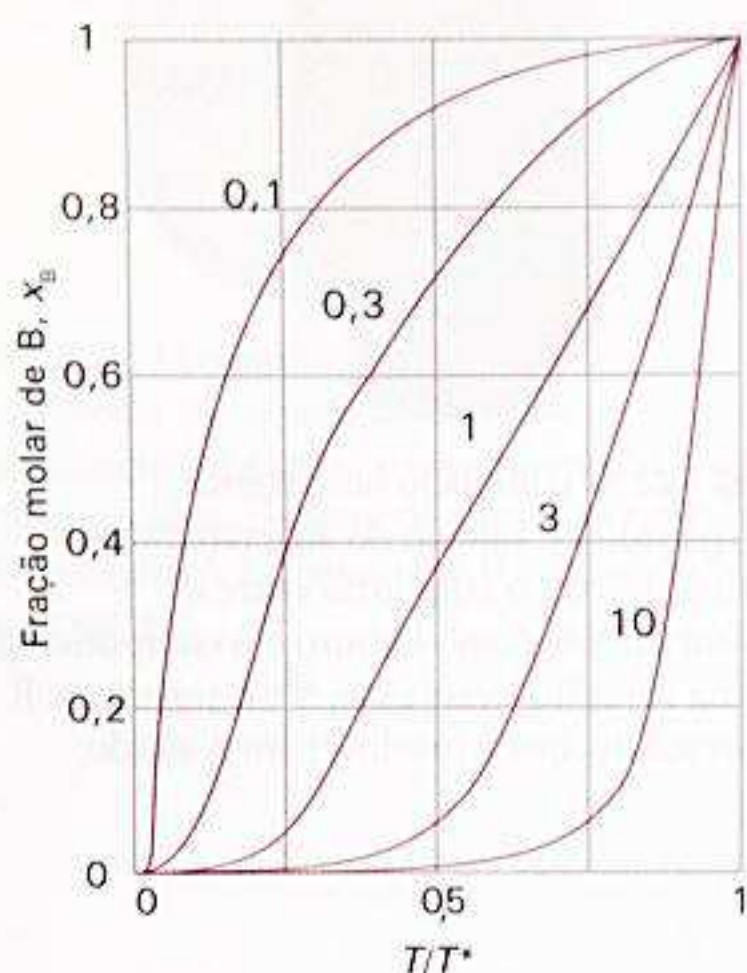
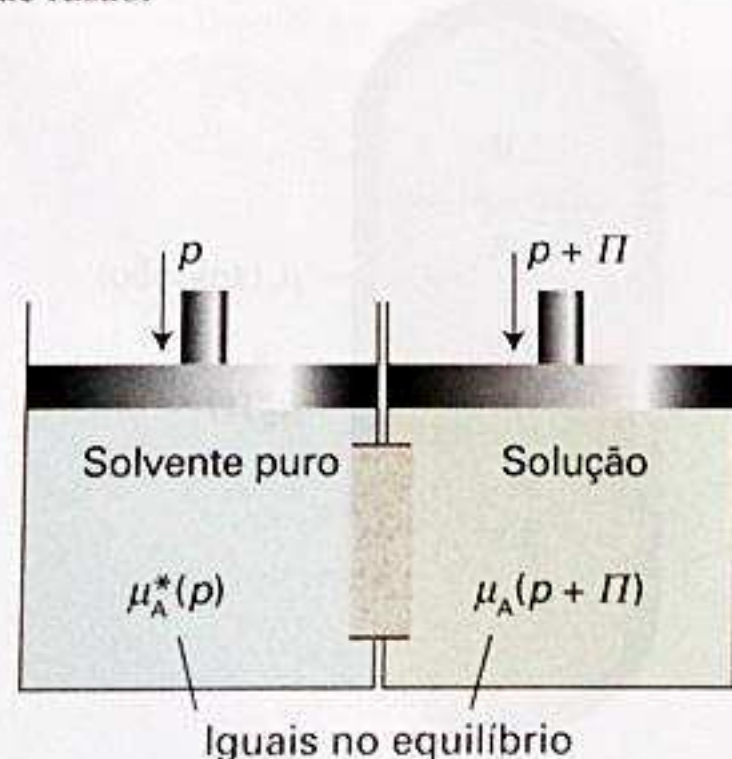



Fig. 5.25 A variação da solubilidade (a fração molar do soluto em uma solução saturada) em função da temperatura (T^* é a temperatura de congelamento do soluto). As curvas estão identificadas pelos valores de $\Delta_{fus}H/RT^*$.

InterAtividade Obtenha uma expressão para o coeficiente de temperatura da solubilidade, dx_B/dT, e faça um gráfico desse coeficiente em função da temperatura para vários valores da entalpia de fusão.

A Eq. 5.37 está representada na Fig. 5.25. Vemos que a solubilidade de B diminui exponencialmente quando a temperatura diminui a partir da sua temperatura de fusão. A figura também mostra que os solutos com pontos de fusão elevados e entalpias de fusão grandes são pouco solúveis nas temperaturas normais. Não se deve, porém, admitir sem reservas a Eq. 5.37, pois ela é baseada em aproximações bastante questionáveis, entre as quais a idealidade da solução saturada. Um aspecto notável do seu caráter aproximado é a ausência na expressão de propriedades do solvente. Isto faz com que ela falhe em não explicar a razão de as solubilidades de um soluto, em diferentes solventes, serem diferentes.

(e) Osmose

O fenômeno da **osmose** (do grego "empurrão") é a passagem espontânea de um solvente puro para uma solução que está separada dele por uma **membrana semipermeável**, isto é, por uma membrana permeável ao solvente, mas não ao soluto (Fig. 5.26). A **pressão osmótica**, Π, é a pressão que deve ser aplicada à solução para impedir a passagem do solvente. Exemplos importantes de osmose são o transporte de fluidos através das membranas das células, a diálise e a **osmometria**, a determinação da massa molar pela medida da pressão osmótica. A osmometria é bastante usada na determinação das massas molares de macromoléculas.

Na montagem esquemática representada na Fig. 5.27, a pressão oposta é provocada pela coluna de solução gerada pela própria osmose. O equilíbrio é atingido quando a pressão hidrostática da coluna de solução coincide com a pressão osmótica. A complicação experimental desta montagem é a diluição da solução provocada pela entrada de solvente. Ela é mais difícil de tratar experimentalmente do que a montagem esquematizada na Fig. 5.26, na qual não há fluxo do solvente e as concentrações ficam invariáveis.

A análise termodinâmica da osmose baseia-se na igualdade do potencial químico do solvente nos dois lados da membrana semipermeável, uma vez tenha sido atingido o equilíbrio. O potencial químico do solvente diminui devido à presença do soluto, mas volta ao seu valor anterior (quando o solvente estava puro) pela aplicação de pressão. Como se demonstra na *Justificativa* que vem a seguir, esta igualdade implica que para soluções diluídas a pressão osmótica é dada pela **equação de van't Hoff**:

$$\Pi = [B]RT \qquad \text{Equação de van't Hoff} \qquad (5.38)°$$

em que $[B] = n_B/V$ é a concentração molar do soluto.

Fig. 5.26 O equilíbrio envolvido no cálculo da pressão osmótica, Π, entre o solvente puro A, na pressão p, em uma face da membrana semipermeável e o componente A na solução, na outra face da membrana, onde a pressão é $p + \Pi$.

Justificativa 5.3 *A equação de van't Hoff*

No lado do solvente puro, o potencial químico do solvente, que está sob a pressão p, é $\mu_A^*(p)$. No lado da solução, o potencial químico do solvente é abaixado pela presença do soluto, que reduz a fração molar do solvente de 1 para x_A. No entanto, o potencial químico de A é elevado pela maior pressão, $p + \Pi$, que a solução sofre. No equilíbrio, o potencial químico de A é o mesmo nos dois lados da membrana, e podemos escrever

$$\mu_A^*(p) = \mu_A(x_A, p + \Pi)$$

A presença do soluto manifesta-se de maneira já bem conhecida:

$$\mu_A(x_A, p + \Pi) = \mu_A^*(p + \Pi) + RT\ln x_A$$

Vimos, na Seção 3.9 (Eq. 3.57), como levar em conta o efeito da pressão:

$$\mu_A^*(p + \Pi) = \mu_A^*(p) + \int_p^{p+\Pi} V_m dp$$

na qual V_m é o volume molar do solvente puro A. Quando essas três equações são combinadas, obtém-se

$$-RT\ln x_A = \int_p^{p+\Pi} V_m dp \qquad (5.39)°$$

Esta equação nos permite calcular a pressão adicional Π que deve ser aplicada à solução para fazer com que o potencial químico do solvente na solução alcance o valor do potencial químico do solvente puro e, assim, passe a existir o equilíbrio entre os dois lados da membrana semipermeável. No caso de soluções diluídas, $\ln x_A$ pode ser substituído por $\ln(1 - x_B) \approx -x_B$. Podemos também admitir que a faixa de pressão na integração seja suficientemente pequena para que o volume molar do solvente seja constante. Assim, podemos passar V_m para fora do sinal de integração, obtendo

$$RTx_B = \Pi V_m$$

Quando a solução for diluída, $x_B \approx n_B/n_A$. Além disso, $n_A V_m = V$, o volume total do solvente. Com estas aproximações, a equação anterior se transforma na Eq. 5.38.

Como o efeito da pressão osmótica é fácil de medir e é acentuado, uma das aplicações mais comuns da osmometria é a medida das massas molares de macromoléculas, tais como proteínas e polímeros sintéticos. Quando essas moléculas enormes se dissolvem formando soluções que estão longe da idealidade, admite-se que a equação de van't Hoff seja somente o primeiro termo de uma expansão do tipo virial:

$$\Pi = [J]RT\{1 + B[J] + \cdots\} \tag{5.40}$$

(Representamos o soluto por J para evitar o uso de símbolos B diferentes nesta expressão.) Os termos adicionais levam em conta o comportamento não ideal; a constante empírica B é o **coeficiente osmótico do virial.**

Fig. 5.27 Montagem simples para observação da pressão osmótica. O solvente A está em equilíbrio em cada lado da membrana quando a pressão hidrostática devido à passagem do solvente A para a solução provoca uma elevação de uma coluna de solução e uma diferença de pressão hidrostática.

Exemplo 5.4 *Aplicação da osmometria na determinação da massa molar de uma macromolécula*

Na tabela seguinte figuram as pressões osmóticas de soluções de poli(cloreto de vinila), PVC, em ciclo-hexanona, a 298 K. As pressões estão expressas em termos das alturas da coluna de solução (de massa específica $\rho = 0{,}980\ \text{g cm}^{-3}$) em equilíbrio com a pressão osmótica. Determine a massa molar do polímero.

$c/(\text{g dm}^{-3})$	1,00	2,00	4,00	7,00	9,00
h/cm	0,28	0,71	2,01	5,10	8,00

Método A pressão osmótica é medida em uma série de concentrações, c, e então a massa molar do polímero é determinada através de um gráfico de Π/c contra c. Usamos a Eq. 5.40 com $[J] = c/M$, na qual c é a concentração do polímero, em massa, e M a sua massa molar. A pressão osmótica é igual à pressão hidrostática, ou seja, $\Pi = \rho gh$ (Exemplo 1.1), com $g = 9{,}81\ \text{m s}^{-2}$. Com essas informações, a Eq. 5.40 fica

$$\frac{h}{c} = \frac{RT}{\rho gM}\left(1 + \frac{Bc}{M} + \cdots\right) = \frac{RT}{\rho gM} + \left(\frac{RTB}{\rho gM^2}\right)c + \cdots$$

Portanto, para determinar M, faz-se o gráfico de h/c contra c, interpola-se linearmente e extrapola-se a reta obtida até $c = 0$, quando ocorre a interseção da reta com o eixo das ordenadas no valor de $RT/\rho gM$.

Resposta Com os dados da tabela inicial, obtêm-se os valores das grandezas a serem representadas no gráfico:

$c/(\text{g dm}^{-3})$	1,00	2,00	4,00	7,00	9,00
$(h/c)/(\text{cm g}^{-1}\ \text{dm}^3)$	0,28	0,36	0,503	0,729	0,889

Os pontos são vistos no gráfico da Fig. 5.28. A interseção é em 0,21. Portanto,

$$\begin{aligned} M &= \frac{RT}{\rho g} \times \frac{1}{0{,}21\ \text{cm g}^{-1}\ \text{dm}^3} \\ &= \frac{(8{,}3145\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}) \times (298\ \text{K})}{(980\ \text{kg m}^{-1}) \times (9{,}81\ \text{m s}^{-2})} \times \frac{1}{2{,}1 \times 10^{-3}\ \text{m}^4\ \text{kg}^{-1}} \\ &= 1{,}2 \times 10^2\ \text{kg mol}^{-1} \end{aligned}$$

em que usamos $1\ \text{kg m}^2\ \text{s}^{-2} = 1\ \text{J}$. É comum que as massas molares das macromoléculas sejam dadas em dáltons (Da), sendo $1\ \text{Da} = 1\ m_u$. Neste exemplo, a macromolécula tem uma massa molar da ordem de 120 kDa. Os osmômetros modernos permitem a leitura da pressão osmótica em pascal. Assim, a análise dos dados é mais imediata e a Eq. 5.40 pode ser usada diretamente. Como veremos no Capítulo 19 (Vol. 2), o valor obtido a partir da osmometria é a "massa molar média numérica".

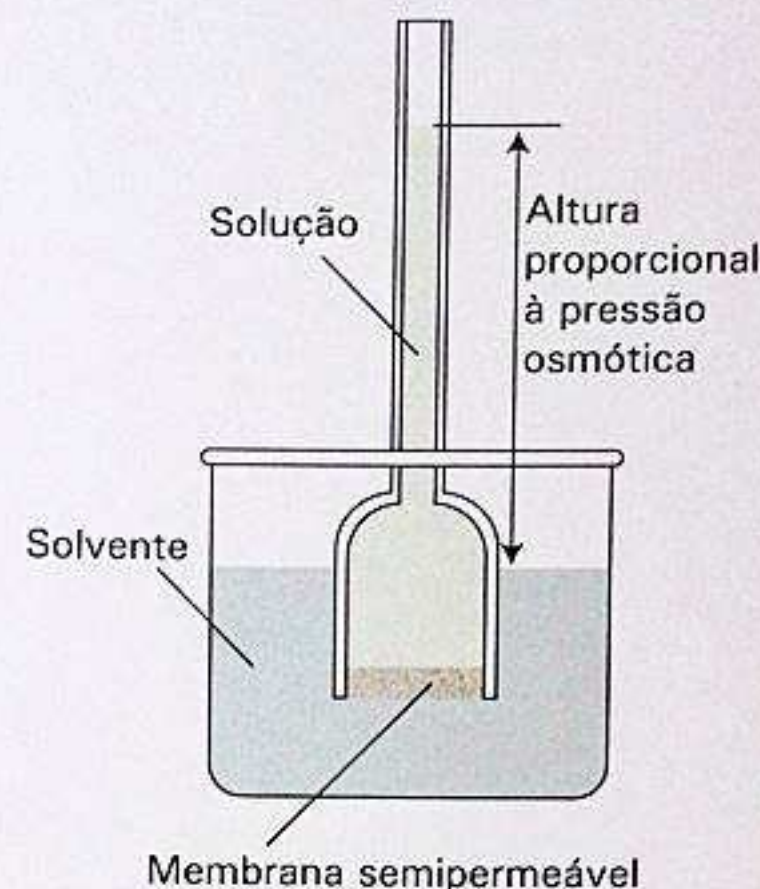
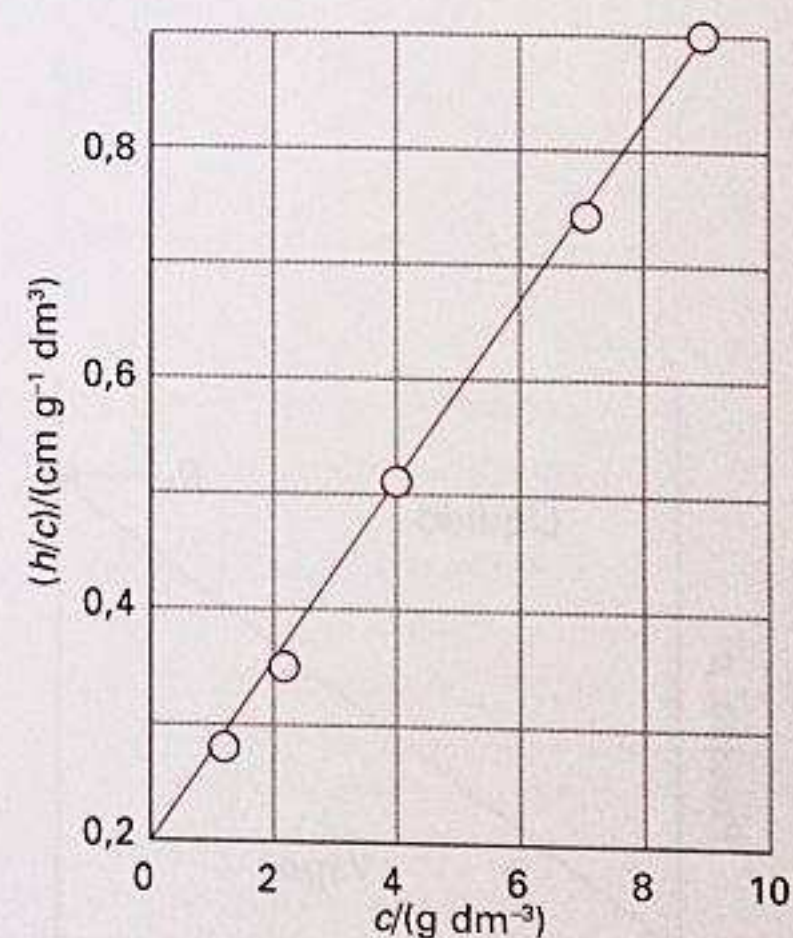



Fig. 5.28 Gráfico para a determinação da massa molar por osmometria. A massa molar é determinada a partir do valor da interseção com o eixo das ordenadas em $c = 0$.

InterAtividade Calcule o coeficiente osmótico do virial, B, a partir desses dados.

Exercício proposto 5.6 Estime o abaixamento crioscópico da solução mais concentrada do exemplo anterior, tomando K_f como 10 K/(mol kg^{-1}), aproximadamente.
[0,8 mK]

IMPACTO NA BIOLOGIA

I5.1 A osmose na fisiologia e na bioquímica

A osmose ajuda as células a manter suas estruturas. A membrana da célula é semipermeável e permite que água, moléculas pequenas e íons hidratados passem através dela, ao mesmo tempo bloqueando a passagem de biopolímeros sintetizados dentro da célula. A diferença de concentração dos solutos dentro e fora da célula dá origem a uma pressão osmótica, e a água passa para dentro da solução mais concentrada, no interior da célula, transportando moléculas pequenas de nutrientes. A entrada da água também mantém a célula inchada, enquanto a desidratação provoca o encolhimento da célula. Estes efeitos são importantes na prática médica do dia a dia. Para manter a integridade das células do sangue, soluções que são injetadas no fluxo sanguíneo para transfusões e alimentação intravenosa devem ser *isotônicas* com o sangue, o que quer dizer que elas devem ter a mesma pressão osmótica do sangue. Se a solução injetada é muito diluída, ou *hipotônica*, o fluxo de solvente para dentro da célula, devido à equalização da pressão osmótica, provoca a ruptura e a morte das células por um processo chamado *hemólise*. Se a solução é muito concentrada, ou *hipertônica*, a equalização da pressão osmótica requer o fluxo de solvente para fora da célula, que a faz encolher e morrer.

A osmose também constitui a base da *diálise*, uma técnica comum para a remoção de impurezas de soluções contendo macromoléculas biológicas e utilizada no estudo da ligação de moléculas pequenas a macromoléculas, como, por exemplo, a ligação de um inibidor a uma enzima, de um antibiótico ao DNA, ou qualquer outro tipo de cooperação ou inibição devida a uma união entre moléculas pequenas e macromoléculas. Em um experimento de purificação, uma solução de macromoléculas contendo impurezas, tais como íons ou moléculas pequenas (incluindo proteínas pequenas ou ácidos nucleicos), é colocada em uma bolsa feita de um material que se comporta como uma membrana semipermeável, e esta é imersa em um solvente. A membrana permite a passagem dos íons e das moléculas pequenas, mas não das macromoléculas. Desta forma, os íons e as moléculas pequenas passam pela membrana, deixando as macromoléculas para trás. Na prática, a purificação da amostra requer várias mudanças de solvente de modo a induzir a maioria das impurezas a sair da bolsa de diálise.

Diagramas de fases de sistemas binários

Investigamos os diagramas de fases de sistemas a um componente no Capítulo 4. Os equilíbrios de fases de sistemas com dois componentes são mais complexos porque a composição é uma variável adicional. Entretanto, eles sintetizam o equilíbrio entre as fases para sistemas ideais e para os sistemas reais obtidos empiricamente.

5.6 Diagramas de pressão de vapor

Pontos fundamentais **A lei de Raoult é usada para calcular a pressão de vapor total de um sistema binário de dois líquidos voláteis. (a) A composição do vapor em equilíbrio com uma mistura binária é calculada utilizando-se a lei de Dalton. (b) As composições das fases líquida e vapor em equilíbrio estão localizadas nas extremidades da linha de amarração. (c) A regra da alavanca é usada para deduzir as abundâncias relativas de cada fase em equilíbrio.**

As pressões parciais de vapor dos componentes de uma solução ideal de dois líquidos voláteis estão relacionadas com a composição da solução líquida pela lei de Raoult (Seção 5.3):

$$p_A = x_A p_A^* \qquad p_B = x_B p_B^* \tag{5.41}°$$

na qual p_A^* é a pressão de vapor de A puro e p_B^* é a de B puro. A pressão de vapor total, p, da mistura é, então,

$$p = p_A + p_B = x_A p_A^* + x_B p_B^* = p_B^* + (p_A^* - p_B^*)x_A \tag{5.42}°$$

Esta expressão mostra que a pressão de vapor total (em uma determinada temperatura constante) varia linearmente com a composição de p_B^* a p_A^* quando x_A varia de 0 a 1 (Fig. 5.29).

Fig. 5.29 A variação da pressão total do vapor de uma solução binária com a fração molar de A no líquido, no caso de a lei de Raoult ser válida.

(a) A composição do vapor

As composições do líquido e do vapor em equilíbrio não são necessariamente as mesmas. O senso comum indica que o vapor deve ser mais rico no componente mais volátil. Esta expectativa pode ser confirmada da seguinte maneira: As pressões parciais do vapor são dadas pela Eq. 1.13. De acordo com a lei de Dalton, as frações molares no vapor, y_A e y_B, são

$$y_A = \frac{p_A}{p} \qquad y_B = \frac{p_B}{p} \tag{5.43}$$

Sendo a solução ideal, as pressões parciais e a pressão total podem ser expressas em termos das frações molares no líquido, mediante a Eq. 5.41, para p_J, e a Eq. 5.42 para a pressão de vapor total p, o que leva a

$$y_A = \frac{x_A p_A^*}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*)x_A} \qquad y_B = 1 - y_A \tag{5.44}$$

A Fig. 5.30 mostra a composição do vapor em função da composição do líquido para diversos valores de $p_B^*/p_A^* > 1$. Vemos que, em todos os casos, $y_A > x_A$, isto é, o vapor é mais rico do que o líquido no componente mais volátil. Observe que se B não for volátil, de modo que $p_B^* = 0$ na temperatura de interesse, então ele não contribui para o vapor ($y_B = 0$).

A Eq. 5.42 mostra como a pressão de vapor total da solução varia com a composição do líquido. Uma vez que podemos relacionar a composição do líquido à do vapor através da Eq. 5.44, podemos agora relacionar também a pressão de vapor total à composição do vapor:

$$p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*)y_A} \tag{5.45°}$$

Esta expressão está representada no gráfico da Fig. 5.31.

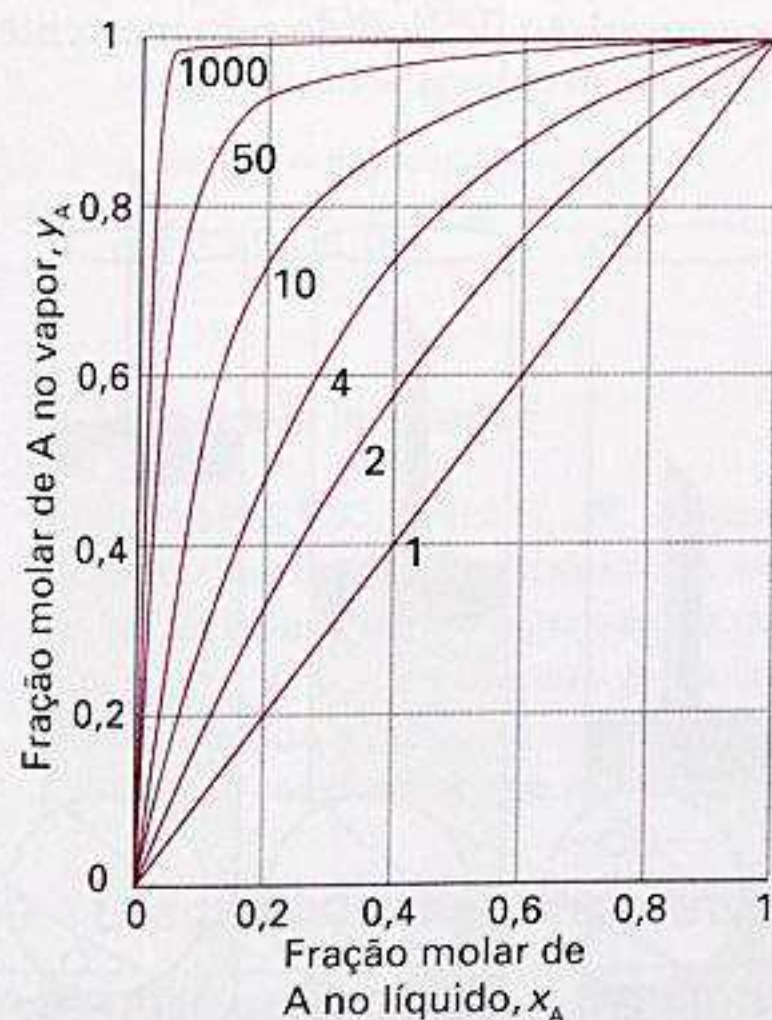



Fig. 5.30 A fração molar de A no vapor de uma solução binária ideal em função da fração molar de A no líquido. As curvas foram determinadas pela Eq. 5.44, para vários valores diferentes de p_A^*/p_B^* (que identifica cada curva). O componente A é mais volátil que B e, em todos os casos, o vapor é mais rico em A do que o líquido correspondente.

InterAtividade Para reproduzir os resultados da Fig. 5.30, inicialmente rearranje a Eq. 5.44 de modo que y_A seja expresso como função de x_A e da razão p_A^*/p_B^*. A seguir, faça o gráfico de y_A contra x_A para vários valores de $p_A^*/p_B^* > 1$.

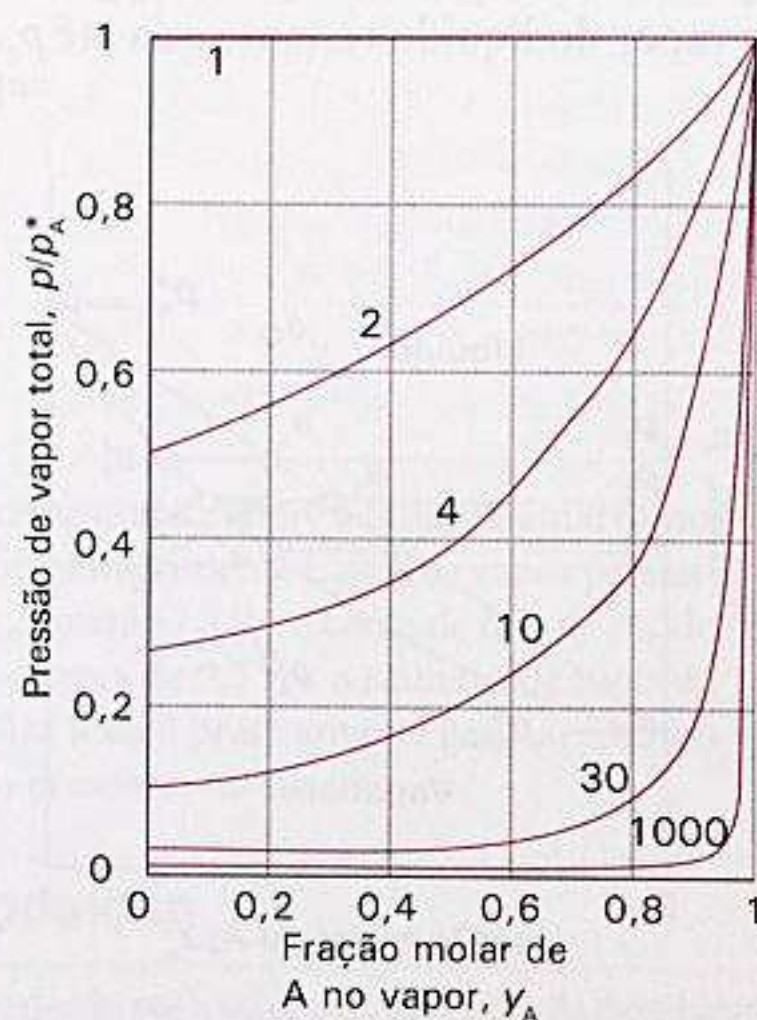



Fig. 5.31 A dependência da pressão de vapor do mesmo sistema da Fig. 5.30, mas expressa em função da fração molar de A no vapor. As curvas foram determinadas pela Eq. 5.45, para diversos valores do parâmetro p_A^*/p_B^* que identifica cada uma delas.

InterAtividade Para reproduzir os resultados da Fig. 5.31 inicialmente rearranje a Eq. 5.45 de modo que a razão p_A/p_A^* seja expressa em função de y_A e da razão p_A^*/p_B^*. A seguir, faça o gráfico de p_A/p_A^* contra y_A para vários valores de $p_A^*/p_B^* > 1$.

(b) A interpretação dos diagramas

Se estivermos tratando de uma destilação, teremos o mesmo interesse pela composição do vapor e pela composição do líquido. É, portanto, apropriado combinar as Figs. 5.29 e 5.31 em uma única (Fig. 5.32). O ponto a dá a pressão de vapor de uma solução de composição x_A, e o ponto b dá a composição do vapor em equilíbrio com o líquido nesta pressão. Uma interpretação mais elucidativa do diagrama de fases é obtida se admitirmos a coordenada do eixo horizontal como a composição *global*, z_A, do sistema. Se o eixo horizontal do diagrama de pressão de vapor for identificado por z_A, então todos os pontos acima da reta inclinada do gráfico correspondem a um sistema que está em pressões tão altas que ele contém somente uma fase líquida (a pressão aplicada é maior que a pressão de vapor); assim, $z_A = x_A$, a composição do líquido. Por outro lado, todos os pontos abaixo da curva inferior correspondem a um sistema que está sob pressões tão baixas que ele contém somente uma fase vapor (a pressão aplicada é menor do que a pressão de vapor); neste sistema, $z_A = y_A$.

Os pontos que estão entre as curvas correspondem a um sistema em que duas fases estão presentes, uma líquida e outra vapor. Para ver esta interpretação, consideramos o efeito do abaixamento da pressão sobre uma solução líquida de composição global a na Fig. 5.33. O abaixamento da pressão pode ser conseguido mediante o movimento de um pistão (Fig. 5.34). As variações no sistema não alteram a composição global do sistema, de modo que o estado do sistema se move para baixo ao longo da reta vertical que passa através de a. Esta reta vertical é chamada uma **isopleta**, do grego "igual abundância". Até que seja atingido o ponto a_1 (quando a pressão foi reduzida a p_1), a amostra é constituída por uma única fase líquida. Em a_1 o líquido pode existir em equilíbrio com seu vapor. Como vimos, a composição da fase vapor é dada pelo ponto a_1'. Um segmento de reta horizontal que une dois pontos representando fases em equilíbrio é chamado **linha de amarração**. A composição do líquido continua a ser a inicial (pois a_1 está sobre a isopleta que passa por a), de modo que, nessa pressão, quase não há vapor presente; a pequenina quantidade de vapor que se formou, no entanto, tem a composição a_1'.

Vejamos agora o que acontece quando a pressão é reduzida até p_2, levando o sistema a uma composição global representada pelo ponto a_2''. Esta nova pressão é menor que a pressão de vapor do líquido original, de modo que há vaporização até que a pressão de vapor do líquido restante caia até p_2. Agora, a composição do líquido remanescente

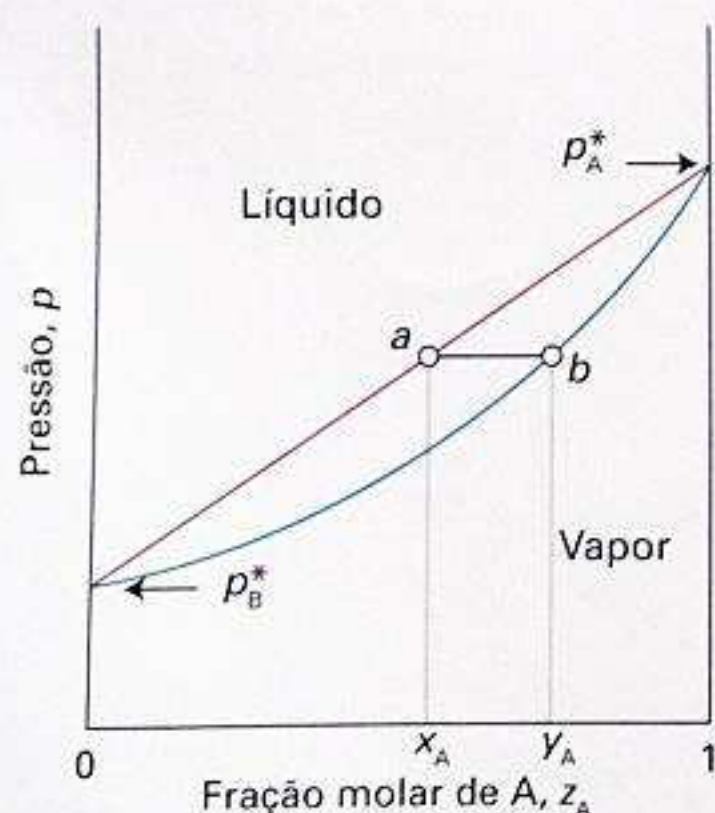



Fig. 5.32 A dependência entre a pressão total de vapor de uma solução ideal e a fração molar de A no sistema como um todo. Qualquer ponto na região entre as duas curvas corresponde a um sistema com fases líquida e vapor em equilíbrio. Nas outras regiões só há uma fase. A fração molar de A no sistema é simbolizada por z_A, como se explica no texto.

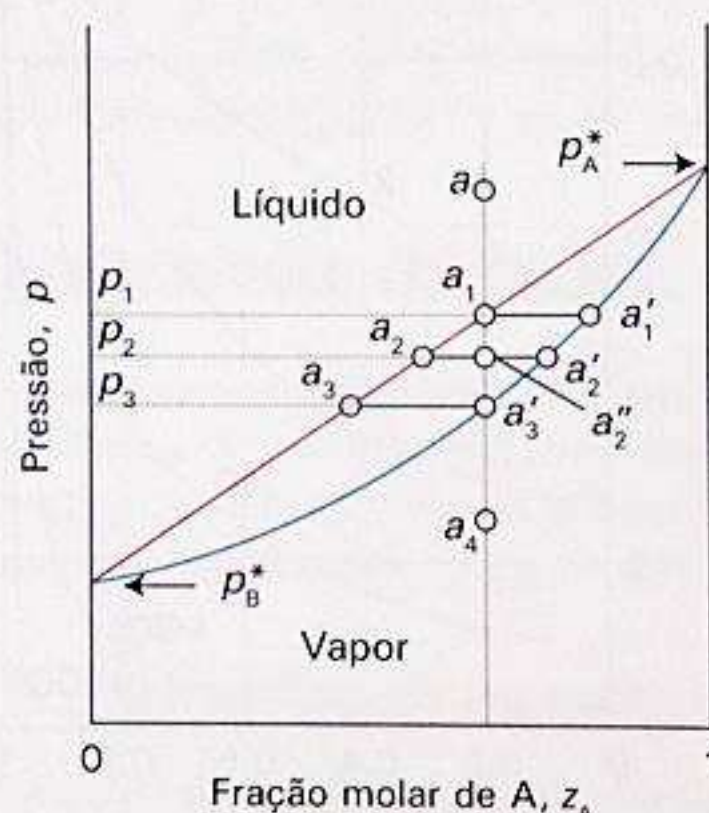



Fig. 5.33 Os pontos do diagrama de pressão contra composição discutidos no texto. A reta vertical que passa por a é uma *isopleta*, linha de composição constante do sistema inteiro.

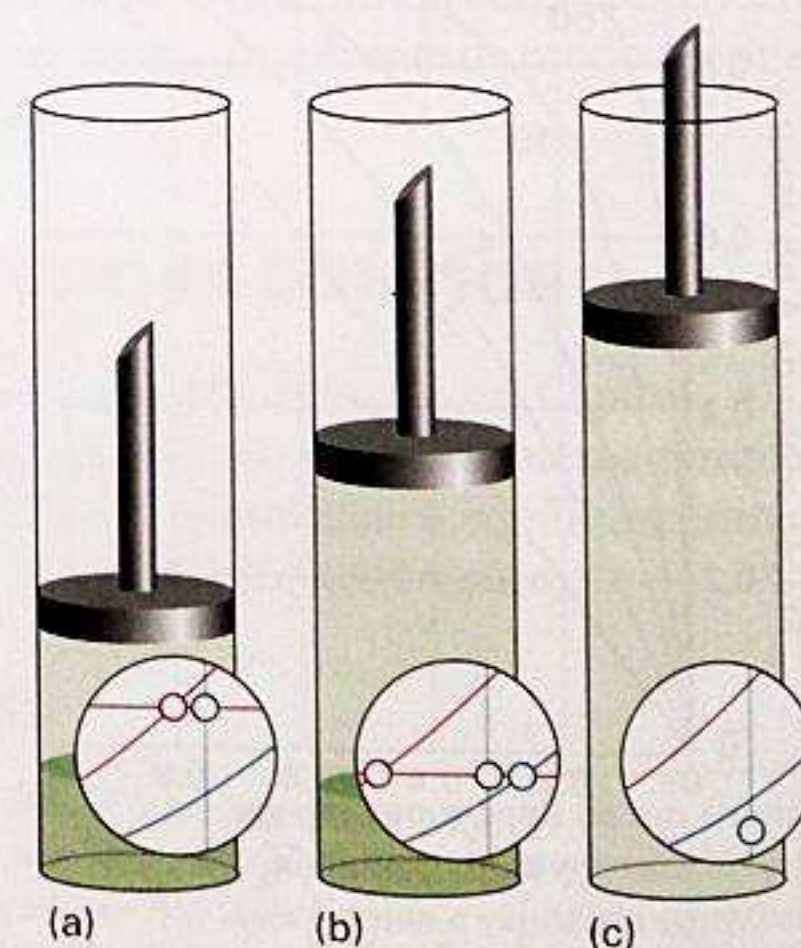



Fig. 5.34 (a) O líquido no recipiente está em equilíbrio com seu vapor. A parte do diagrama de fases superposta à figura mostra a composição das duas fases e a abundância relativa de cada uma (pela regra da alavanca). (b) Quando a pressão diminui pela elevação do pistão, a composição das fases se modifica, como mostra a linha de amarração do diagrama de fases. (c) Quando o pistão se desloca o bastante para todo o líquido vaporizar-se, a pressão cai e o ponto do diagrama de fases se desloca para uma região de existência de apenas uma fase.

deve ser a_2. Além disso, a composição do vapor em equilíbrio com o líquido deve ser a do ponto a_2', na outra extremidade da linha de amarração. Se a pressão for reduzida a p_3, há novo reajustamento da composição e o líquido e o vapor são representados pelos pontos a_3 e a_3', respectivamente. Este último ponto corresponde a um sistema em que a composição do vapor é igual à composição global, e, portanto, concluímos que a quantidade de líquido presente é agora praticamente zero; a pequenina gota de líquido presente tem, porém, a composição do ponto a_3. Se a pressão for diminuída até a_4, somente o vapor estará presente no sistema e a sua composição coincide com a composição global inicial do sistema (com a composição da solução líquida original).

(c) A regra da alavanca

Um ponto na região de duas fases de um diagrama de fases não só mostra qualitativamente que líquido e vapor estão em equilíbrio, mas também indica as quantidades relativas de cada fase. Para achar a proporção entre os números de mols de duas fases α e β que estão em equilíbrio, medimos as distâncias l_α e l_β sobre a linha de amarração horizontal e usamos a **regra da alavanca** (Fig. 5.35):

$$n_\alpha l_\alpha = n_\beta l_\beta \quad \text{Regra da alavanca} \quad (5.46)$$

em que n_α é o número de mols da fase α, e n_β é o número de mols da fase β. No caso ilustrado na Fig. 5.35, como $l_\beta \approx 2l_\alpha$, o número de mols da fase α é cerca do dobro do número de mols da fase β.

Fig. 5.35 A regra da alavanca. As distâncias l_α e l_β servem para achar as proporções dos mols das fases α (por exemplo, o líquido) e β (por exemplo, o vapor) presentes e em equilíbrio. A regra da alavanca tem este nome porque é semelhante à regra mecânica que dá o equilíbrio de uma alavanca com pesos agindo nas duas extremidades e ponto de apoio intermediário (no equilíbrio da alavanca, $m_\alpha l_\alpha = m_\beta l_\beta$).

Justificativa 5.4 *A regra da alavanca*

Para provar a regra da alavanca, escrevemos $n = n_\alpha + n_\beta$ e a quantidade global de A como nz_A. A quantidade global de A é também igual à soma dos mols nas duas fases:

$$nz_A = n_\alpha x_A + n_\beta y_A$$

Porém, como

$$nz_A = n_\alpha z_A + n_\beta z_A$$

se conclui, ao se igualarem as duas equações, que

$$n_\alpha(x_A - z_A) = n_\beta(z_A - y_A)$$

que é a Eq. 5.46.

• Uma breve ilustração

Em p_1 na Fig. 5.33, a razão l_{vap}/l_{liq} é quase infinitamente grande sobre a linha de amarração, de modo que n_{liq}/n_{vap} é também praticamente infinita, e há somente traços de vapor presentes no sistema. Quando a pressão é reduzida até p_2, a razão l_{vap}/l_{liq} é cerca de 0,5, de modo que $n_{liq}/n_{vap} \approx 0{,}5$, e o número de mols do líquido é cerca de 0,5 vez o número de mols do vapor. Quando a pressão é reduzida até p_3, a amostra toda é praticamente gasosa, e, como $l_{vap}/l_{liq} \approx 0$, concluímos que só há traços de líquido presentes no sistema. •

5.7 Diagramas de temperatura-composição

Pontos fundamentais **(a) Um diagrama de fases pode ser usado para analisar o processo de destilação fracionada. (b) Dependendo das intensidades relativas das forças intermoleculares, podem-se formar azeótropos de máximo ou de mínimo. (c) A pressão de vapor de um sistema formado por líquidos imiscíveis é a soma das pressões dos líquidos puros. (d) Um diagrama de fases pode ser usado para analisar a destilação de líquidos parcialmente miscíveis.**

Para discutir a destilação necessitamos de um **diagrama de temperatura-composição**, isto é, um diagrama de fases em que as curvas mostram as composições das fases em equilíbrio em função da temperatura (a uma pressão fixa, em geral 1 atm). Um exemplo é mostrado na Fig. 5.36. Observe que a fase líquida agora se localiza na parte inferior do diagrama.

(a) A destilação de soluções

Vejamos o que acontece quando um líquido de composição a_1 na Fig. 5.36 é aquecido. A ebulição principia quando a temperatura atinge T_2. O líquido, neste ponto, tem a composição a_2 (igual a a_1) e o vapor (que está presente em quantidade diminuta) tem a

Fig. 5.36 Diagrama temperatura-composição de uma solução ideal com o componente A mais volátil do que o B. Uma sequência de vaporizações e condensações que têm a composição inicial a_1 leva no final a um condensado que é o A puro. A técnica de separação é chamada de destilação fracionada.

(a)

(b)

Fig. 5.37 O número de pratos teóricos é o número de estágios necessários para atingir certo grau de separação dos componentes da solução original. O sistema (a) tem três pratos teóricos e o (b) tem cinco.

composição a_2'. O vapor é mais rico no componente mais volátil A (o componente que tem ponto de ebulição mais baixo). Pela localização de a_2, podemos saber a composição do vapor no ponto de ebulição, e pela localização da linha de amarração que une a_2 a a_2' podemos saber a temperatura de ebulição (T_2) da solução líquida original.

Na **destilação simples**, o vapor é recolhido e condensado. Esta técnica é utilizada para separar um líquido volátil de um soluto não volátil ou sólido. Na **destilação fracionada**, o ciclo de ebulição e condensação é repetido sucessivamente. Esta técnica é usada para separar líquidos voláteis. Podemos acompanhar a sequência de eventos que ocorrem analisando o que acontece quando o primeiro condensado de composição a_3 for reaquecido. O diagrama de fases mostra que a ebulição desta solução ocorre em T_3 e que o vapor formado tem a composição a_3', que é muito mais rico no componente mais volátil. Se este vapor for recolhido e condensado, a primeira gota de líquido tem a composição a_4. O ciclo pode então ser repetido até que se obtém o componente A quase puro no vapor e o componente B puro permanece no líquido.

A eficiência de uma coluna de fracionamento se exprime em termos do número de **pratos teóricos**, isto é, do número de etapas efetivas de vaporização e condensação necessárias para chegar a um condensado com certa composição a partir de um dado destilado. Assim, para alcançar o grau de separação mostrado na Fig. 5.37a, a coluna de fracionamento terá que ter três pratos teóricos. Para conseguir a mesma separação no sistema mostrado na Fig. 5.37b, em que os componentes têm pressões parciais de vapor muito próximas, a coluna de fracionamento terá que ter cinco pratos teóricos.

(b) Azeótropos

Embora muitas soluções líquidas tenham diagramas de fases de temperatura-composição semelhantes à versão ideal da Fig. 5.36, em muitos casos importantes os desvios são notáveis. Pode aparecer um máximo no diagrama de fases (Fig. 5.38) quando interações favoráveis entre as moléculas de A e de B reduzem a pressão de vapor da solução a um valor inferior ao valor ideal. As interações A–B, neste caso, estabilizam o líquido. A energia de Gibbs de excesso, G^E (Seção 5.4), é negativa (mais favorável à mistura do que no caso ideal). Exemplos deste comportamento são as misturas de triclorometano/propanona ou de ácido nítrico/água. Os diagramas de fases que exibem um mínimo (Fig. 5.39) indicam que a solução é desestabilizada em relação à solução ideal, pois as interações A–B são agora desfavoráveis. Nestas soluções, G^E é positiva (menos favorável à mistura do que no caso ideal) e é possível que existam contribuições de efeitos entálpicos e entrópicos. Exemplos deste comportamento são as misturas de dioxana/água e de etanol/água.

Nem sempre os desvios em relação ao comportamento ideal são tão grandes que levam ao aparecimento de um máximo ou de um mínimo no diagrama de fases. Quando estes extremos aparecem, no entanto, as consequências para a destilação são grandes. Imaginemos uma solução com a composição a, à direita do máximo da Fig. 5.38. O vapor (em a_2') formado na solução em ebulição (em a_2) é mais rico em A do que a solução original. Se este vapor for recolhido (e condensado apropriadamente), a composição do líquido restante se deslocará para um ponto de composição mais rica em B, tal como

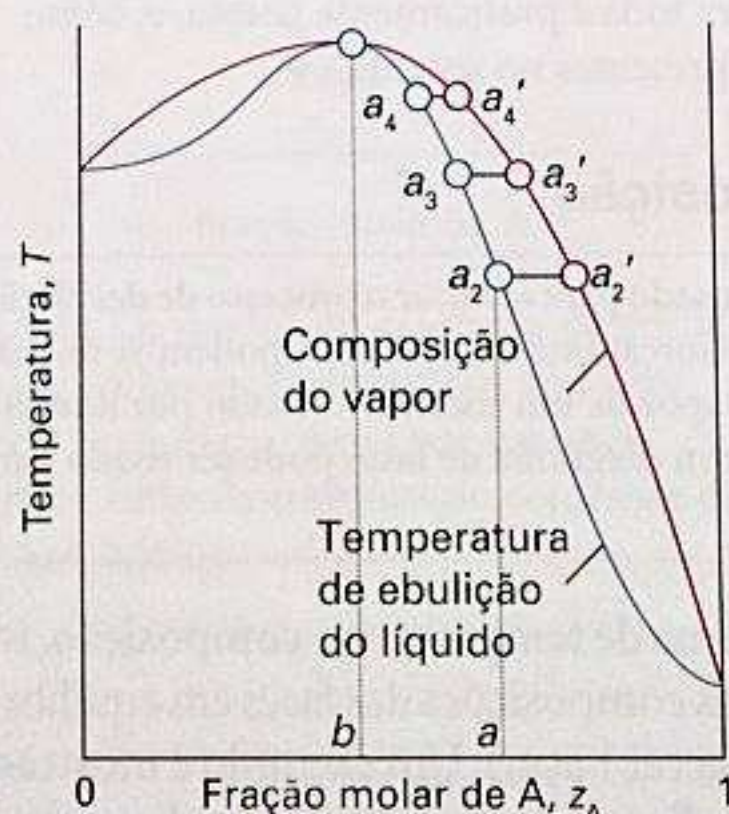



Fig. 5.38 Azeótropo de máximo. Quando se destila a solução a, a composição do líquido residual tende para b e se estabiliza nesta composição.

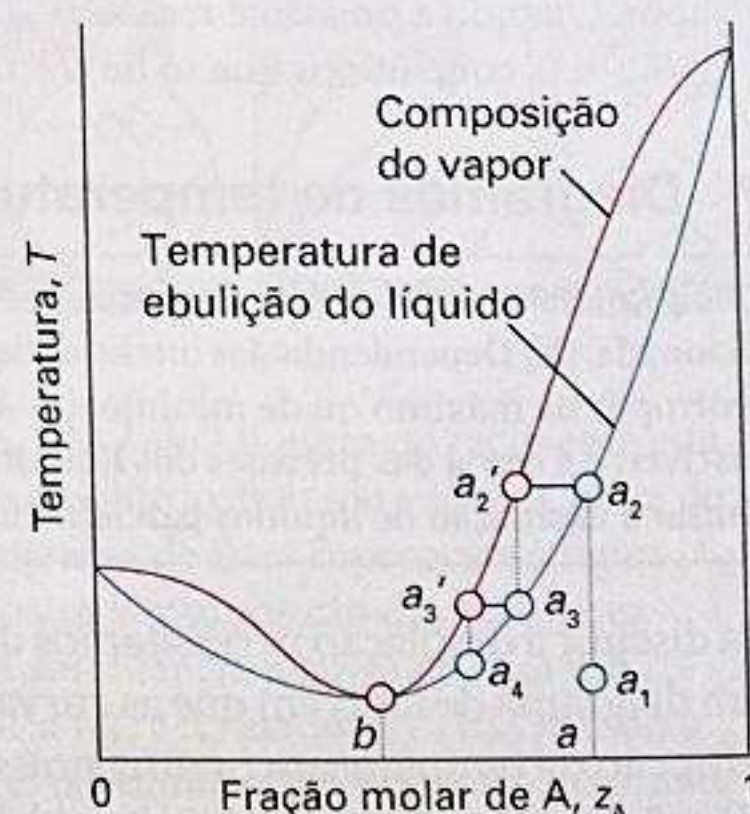



Fig. 5.39 Azeótropo de mínimo. Quando se fraciona por destilação a solução inicial a, o vapor em equilíbrio com o líquido na coluna de fracionamento desloca-se para a composição b e se estabiliza nesta composição.

aquele representado por a_3, e o vapor em equilíbrio com esta solução terá a composição a_3'. À medida que o vapor for sendo removido, a composição do líquido em ebulição se desloca para pontos como a_4 e a composição do vapor se desloca para pontos como a_4'. Logo, à medida que a evaporação avança, a composição do líquido restante desloca-se no sentido de B quando A é retirado do sistema. O ponto de ebulição se eleva e o vapor fica cada vez mais rico em B. Quando a evaporação de A for suficiente para a composição da solução líquida alcançar a composição b, o vapor formado na ebulição terá a mesma composição que o líquido. A evaporação ocorre então sem modificação da composição. Diz-se que a solução forma um **azeótropo.**[2] Quando a composição azeotrópica é atingida, a destilação não pode separar os dois líquidos, pois o condensado tem a mesma composição que a solução azeotrópica. Um exemplo de formação de azeótropo é o sistema ácido clorídrico/água, que tem um azeótropo a 80% ponderais de água, com ebulição a 108,6°C.

O sistema mostrado na Fig. 5.39 também é azeotrópico, mas o efeito é um tanto diferente. Imaginemos que se tenha inicialmente uma solução de composição a_1, e se acompanhem as modificações do vapor que se eleva em uma coluna de fracionamento (essencialmente um tubo vertical de vidro cheio de anéis de vidro, para proporcionar uma grande área de contato). A mistura entra em ebulição no ponto a_2 e a composição do vapor formado é a_2'. Este vapor se condensa na coluna dando um líquido de mesma composição (marcado agora pelo ponto a_3). Este líquido fica em equilíbrio com o vapor em a_3', que se condensa num ponto mais elevado da coluna, dando um líquido de mesma composição, que chamamos agora de a_4. O fracionamento, portanto, desloca o vapor para a composição azeotrópica em b, mas não além desta composição, e o vapor do azeótropo aparece no topo da coluna. Um exemplo deste comportamento é o sistema etanol/água, que tem um azeótropo com 4% ponderais em água e ebulição a 78°C.

(a) (b)

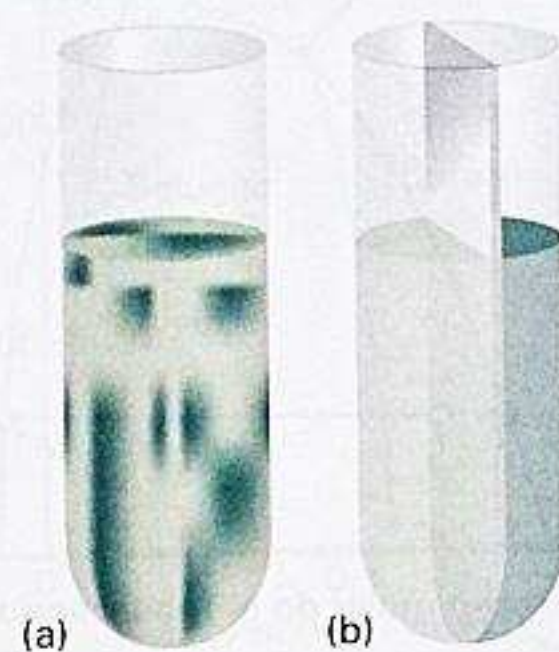
Fig. 5.40 A destilação de (a) dois líquidos insolúveis pode ser imaginada como (b) a destilação conjunta dos componentes separados. A ebulição ocorre quando a soma das pressões de vapor dos componentes é igual à pressão externa.

(c) Líquidos imiscíveis

Finalmente, analisemos a destilação de dois líquidos imiscíveis, como octano e água. No equilíbrio, há uma pequenina fração de A dissolvida em B e também uma pequenina fração de B dissolvida em A: os dois líquidos estão mutuamente saturados um no outro (Fig. 5.40a). Por isso, a pressão de vapor total da mistura é, aproximadamente, $p = p_A^* + p_B^*$. Se a temperatura for elevada até um valor em que a pressão total de vapor for igual à pressão atmosférica, o sistema entra em ebulição e as substâncias dissolvidas são expelidas das respectivas soluções. Porém, esta ebulição provoca uma vigorosa agitação da mistura, de modo que cada componente continua saturado pelo outro componente, ou seja, as substâncias continuam sendo expelidas à medida que as soluções muito diluídas se saturam. Este contato íntimo é essencial: dois líquidos imiscíveis aquecidos num frasco, como o que é esquematizado na Fig. 5.40b, não entrariam em ebulição na mesma temperatura. A presença das soluções saturadas significa que a ebulição da "mistura" ocorre em uma temperatura mais baixa que a de ebulição de qualquer um dos componentes puros, pois ela principia quando a pressão total do vapor atinge 1 atm e não quando as pressões de vapores atingem, cada qual, 1 atm. Esta distinção é o fundamento da **destilação a vapor**, que possibilita a destilação, abaixo do ponto de ebulição normal, de compostos orgânicos insolúveis em água e sensíveis ao calor. A única dificuldade neste tipo de operação reside no fato de que a composição do condensado é proporcional às pressões de vapor dos componentes puros; assim, óleos de baixa volatilidade destilam em quantidades muito pequenas.

5.8 Diagramas de fases líquido-líquido

Pontos fundamentais (a) A separação de fases de líquidos parcialmente miscíveis ocorre quando a temperatura está abaixo da temperatura crítica superior ou acima da temperatura crítica inferior da solução; o processo pode ser analisado em termos do modelo de uma solução regular. (b) A temperatura crítica superior de solução é a temperatura mais elevada em que pode haver separação entre as fases. A temperatura crítica inferior de solução é a temperatura abaixo da qual os componentes se misturam em todas as proporções e acima da qual eles formam duas fases. (c) O produto de uma destilação de um azeótropo de mínimo depende de se os líquidos ficam completamente miscíveis antes de entrarem em ebulição ou se a ebulição ocorre antes de a misturação ser completa.

Analisaremos agora os diagramas de temperatura-composição de sistemas constituídos de pares de líquidos **parcialmente miscíveis**, isto é, de líquidos que não se solubilizam mutuamente em todas as proporções, em todas as temperaturas. Um exemplo é o siste-

[2] O nome vem do grego, "ebulição sem modificação".

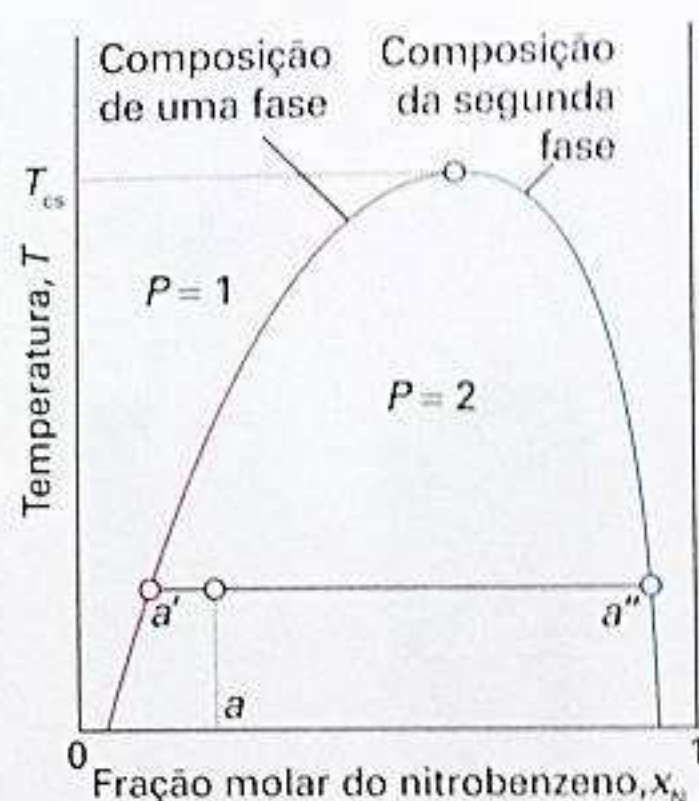



Fig. 5.41 Diagrama da temperatura contra a composição do sistema hexano e nitrobenzeno, sob pressão de 1 atm. A região subtendida pela curva dá as composições e temperaturas em que os líquidos são parcialmente miscíveis. A temperatura crítica superior T_{cs} é a temperatura acima da qual os dois líquidos se solubilizam em quaisquer proporções.

ma hexano e nitrobenzeno. Valem os mesmos princípios que usamos na interpretação dos diagramas líquido-vapor.

(a) Separação entre as fases

Imaginemos que uma pequena quantidade de líquido B seja adicionada a uma amostra de outro líquido A, em uma certa temperatura T'. Há dissolução completa, e o sistema binário é monofásico. Se a adição de B continuar, atinge-se um ponto em que não há mais dissolução. A amostra é constituída agora por duas fases em equilíbrio uma com a outra. A fase mais abundante é a de A saturada por B, e a menos abundante, apenas pequeno traço, é a de B saturada por A. No diagrama de temperatura contra composição mostrado na Fig. 5.41, a composição da primeira fase é a do ponto a', e a da segunda, a do ponto a''. A abundância relativa das fases é calculada pela regra da alavanca. Continuando a adição de B, provoca-se a dissolução de parte de A. As composições das duas fases em equilíbrio não se alteram e continuam a ser as dos pontos a' e a''. Chega-se a um ponto em que a quantidade de B é tal que pode dissolver todo o A, e o sistema volta a ser monofásico. A adição de mais B agora simplesmente dilui a solução e, mantida a temperatura constante, o sistema permanece com uma única fase.

A composição das duas fases em equilíbrio varia com a temperatura. No caso do hexano e nitrobenzeno, a elevação da temperatura aumenta a solubilidade mútua das substâncias. O intervalo de existência do sistema bifásico fica mais estreito, pois cada fase em equilíbrio é mais rica no seu componente minoritário: a fase rica em A fica mais rica em B e a mais rica em B contém mais A. O diagrama de fases pode ser construído pela repetição das observações em diferentes temperaturas, para que se possa traçar a envoltória da região bifásica.

Exemplo 5.5 *Interpretação do diagrama de fases de líquidos parcialmente miscíveis*

Prepara-se, a 290 K, uma mistura de 50 g de hexano (0,58 mol de C_6H_{14}) e 50 g de nitrobenzeno (0,41 mol de $C_6H_5NO_2$). Quais as composições das fases e em que proporções elas ocorrem? A que temperatura a amostra deve ser aquecida para se obter uma única fase no sistema?

Método As composições das fases em equilíbrio são dadas pelos pontos nos quais a linha de amarração representando a temperatura intercepta a curva que limita a região bifásica do diagrama. A proporção entre as fases é dada pela regra da alavanca (Eq. 5.46). A temperatura em que os componentes são completamente miscíveis é determinada acompanhando-se a isopleta e observando-se a temperatura em que ela entra na região monofásica do diagrama de fases.

Resposta Seja H o hexano e N o nitrobenzeno. A Fig. 5.42, que é uma versão simplificada da Fig. 5.41, serve de base para os cálculos. O ponto $x_N = 0,41$, $T = 290$ K está na região bifásica do diagrama de fases. A linha de amarração horizontal corta a fronteira na região bifásica em $x_N = 0,35$ e $x_N = 0,83$, de modo que estas são as composições das duas fases. De acordo com a regra da alavanca, a razão entre os números de mols das duas fases é igual à razão entre as distâncias l_α e l_β:

$$\frac{n_\alpha}{n_\beta}=\frac{l_\beta}{l_\alpha}=\frac{0,83-0,41}{0,41-0,35}=\frac{0,42}{0,06}=7$$

Ou seja, a fase rica em nitrobenzeno é cerca de 7 vezes mais abundante do que a fase rica em hexano. O aquecimento da amostra a cerca de 292 K leva o sistema para a região monofásica. Como o diagrama de fases foi construído experimentalmente, estas conclusões não se baseiam em quaisquer hipóteses sobre a idealidade. Elas seriam modificadas, porém, se o sistema estivesse em outra pressão.

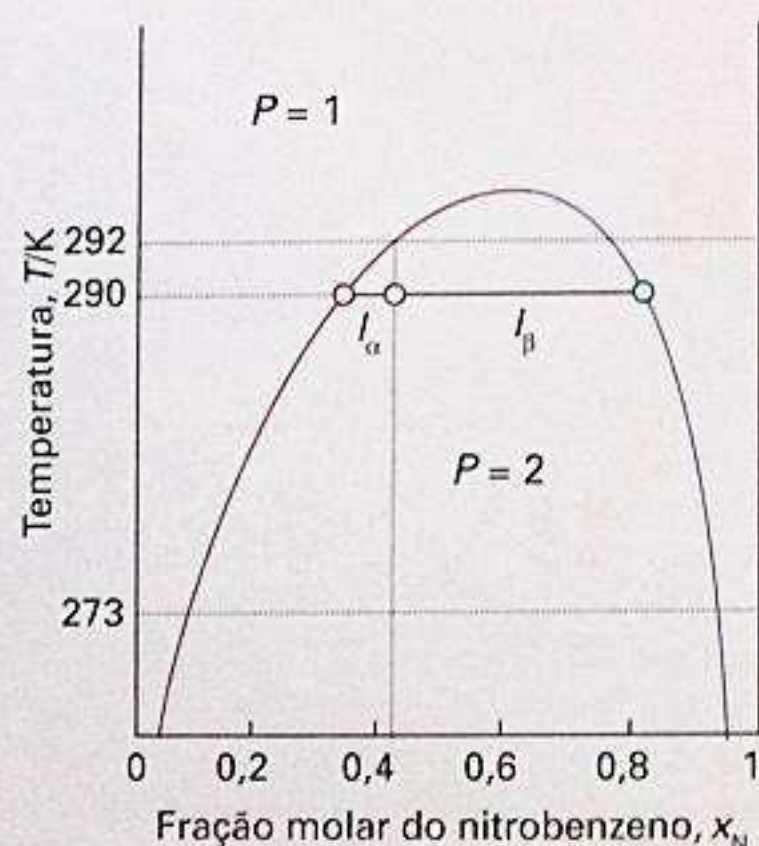



Fig. 5.42 O diagrama temperatura-composição para o hexano e o nitrobenzeno a 1 atm novamente, com os pontos e comprimentos discutidos no texto.

Exercício proposto 5.7 Repita o problema anterior para uma amostra com 50 g de hexano e 100 g de nitrobenzeno, a 273 K.

[$x_N = 0,09$ e 0,95, na proporção de 1:1,3; 294 K]

(b) Temperaturas críticas de solução

A **temperatura crítica superior de solução**, T_{cs} (*ou temperatura consoluta superior*), é a temperatura mais elevada em que pode haver separação entre as fases. Acima da tempe-

ratura crítica superior, os dois componentes são completamente miscíveis. Esta temperatura existe porque a energia do movimento de agitação térmica supera qualquer ganho de energia potencial que as moléculas de um tipo tenham em permanecerem juntas. Um exemplo é o sistema nitrobenzeno/hexano mostrado na Fig. 5.41. Exemplo de uma solução sólida é o sistema paládio/hidrogênio, que tem duas fases, abaixo de 300°C, uma é a solução sólida do hidrogênio no paládio, e a outra de hidreto de paládio, mas que forma uma única fase em temperaturas mais elevadas (Fig. 5.43).

A explicação termodinâmica da existência da temperatura crítica superior de solução é feita com base na energia de Gibbs de mistura e na sua variação com a temperatura. Vimos na Seção 5.4 que um modelo simples para soluções reais resulta num comportamento da energia de Gibbs como ilustrado pela Fig. 5.44. Se o parâmetro ξ, que foi introduzido na Eq. 5.28, for maior que 2, a energia de Gibbs de mistura tem dois mínimos. Assim, para $\xi > 2$, fica prevista a separação de fases. O mesmo modelo mostra que as composições correspondentes aos mínimos são obtidas para as condições em que $\partial\Delta_{mis}G/\partial x = 0$, e uma manipulação simples da Eq. 5.29 mostra que é necessária a resolução de

$$\ln\frac{x}{1-x}+\xi(1-2x)=0 \qquad (5.47)$$

As soluções desta equação estão representadas graficamente na Fig. 5.45. Vemos que à medida que ξ decresce, o que pode ser interpretado como um aumento da temperatura desde que as forças intermoleculares permaneçam constantes, os dois mínimos se deslocam, encontrando-se quando $\xi = 2$.

Alguns sistemas têm uma **temperatura crítica inferior de solução** (ou *temperatura consoluta inferior*), T_{ci}, abaixo da qual os líquidos são solúveis em quaisquer proporções e acima da qual formam duas fases. Um exemplo deste comportamento encontra-se no sistema água e trietilamina (Fig. 5.46). Neste caso, os dois componentes são mais solúveis a baixas temperaturas graças à formação de um complexo fraco. Em temperaturas mais elevadas, o complexo se rompe e os dois componentes são menos miscíveis.

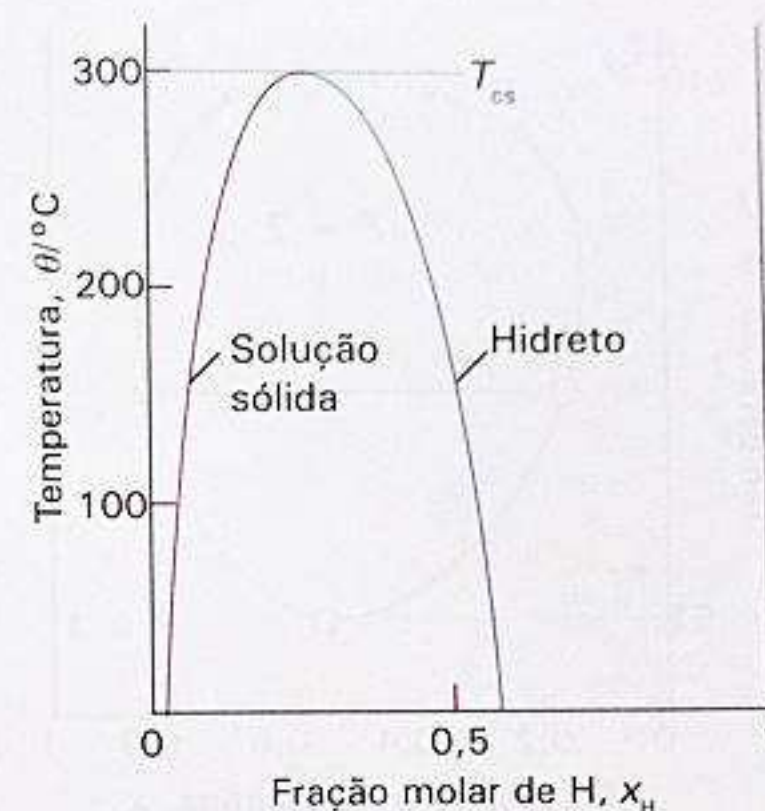



Fig. 5.43 Diagrama de fases do paládio e hidreto de paládio, que exibe uma temperatura crítica superior em 300°C.

Um breve comentário

A Eq. 5.47 é um exemplo de uma *equação transcendental*, uma equação que não tem uma solução que possa ser expressa em uma forma analítica fechada. As soluções numéricas podem ser obtidas utilizando-se um software matemático ou fazendo-se um gráfico do primeiro termo contra o segundo e identificando os pontos de interseção à medida que ξ vai se alterando.

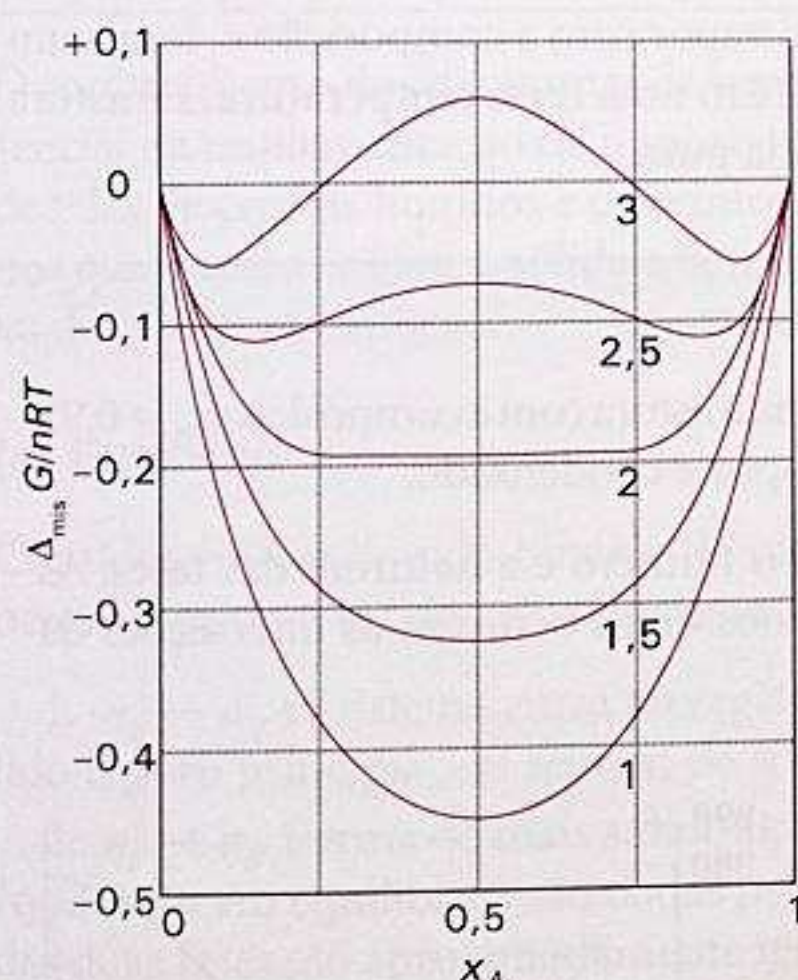



Fig. 5.44 A energia de Gibbs de mistura, de um sistema de líquidos parcialmente miscíveis a baixas temperaturas, em função da temperatura. As duas fases que se formam na região com $P = 2$ têm as composições correspondentes aos dois mínimos da curva, em uma dada temperatura. Esta ilustração é uma duplicata da Fig. 5.19.

InterAtividade Trabalhando a partir da Eq. 5.29, escreva uma expressão para T_{min}, a temperatura em que $\Delta_{mis}G$ tem um mínimo, em função de ξ e x_A. Então, faça o gráfico de T_{min} contra x_A para vários valores de ξ. Dê uma interpretação física para qualquer máximo ou mínimo que você observe nesses gráficos.

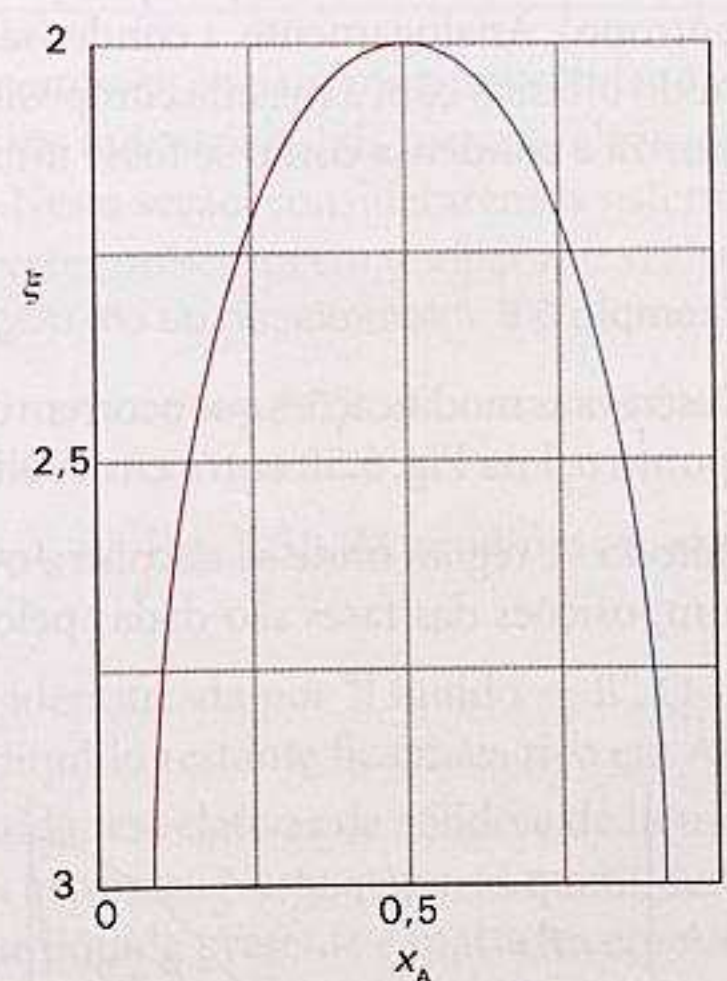



Fig. 5.45 A posição da curva da fronteira da região bifásica calculada com base no modelo do parâmetro ξ introduzido na Seção 5.4a.

InterAtividade Usando um software matemático ou uma planilha de computador, faça o gráfico de ξ contra x_A por um dos seguintes métodos: (a) resolva numericamente a equação transcendental $\ln\{(x/(1-x)\} + \xi(1-2x) = 0$, ou (b) faça o gráfico do primeiro termo da equação transcendental contra o segundo termo e identifique os pontos de interseção quando varia o valor de ξ.

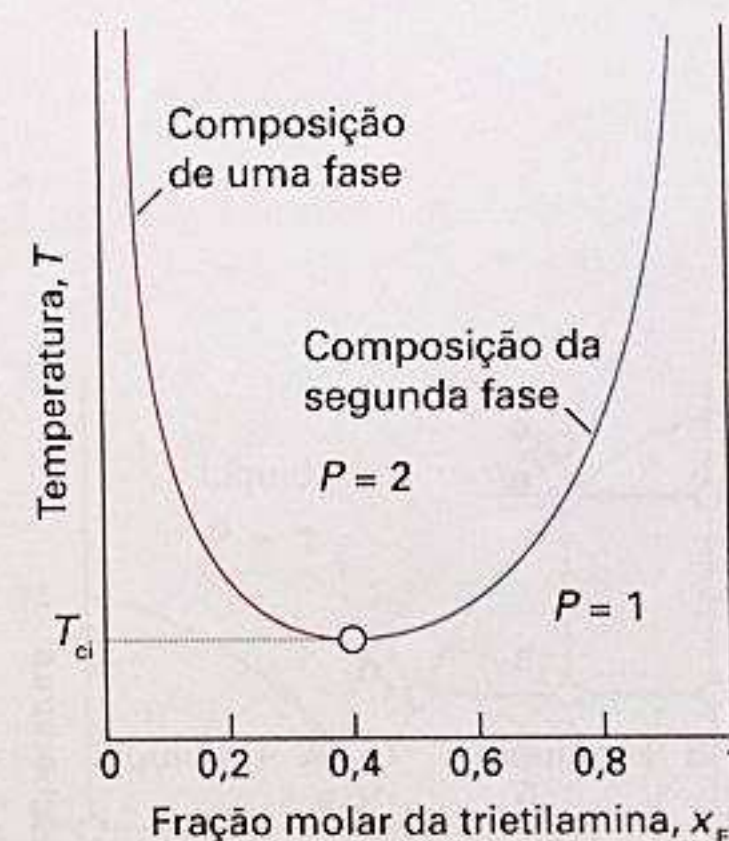



Fig. 5.46 Diagrama da temperatura contra composição do sistema água e trietilamina. O sistema tem uma temperatura crítica inferior a 292 K. Os dísticos identificam as curvas das fronteiras da região bifásica.

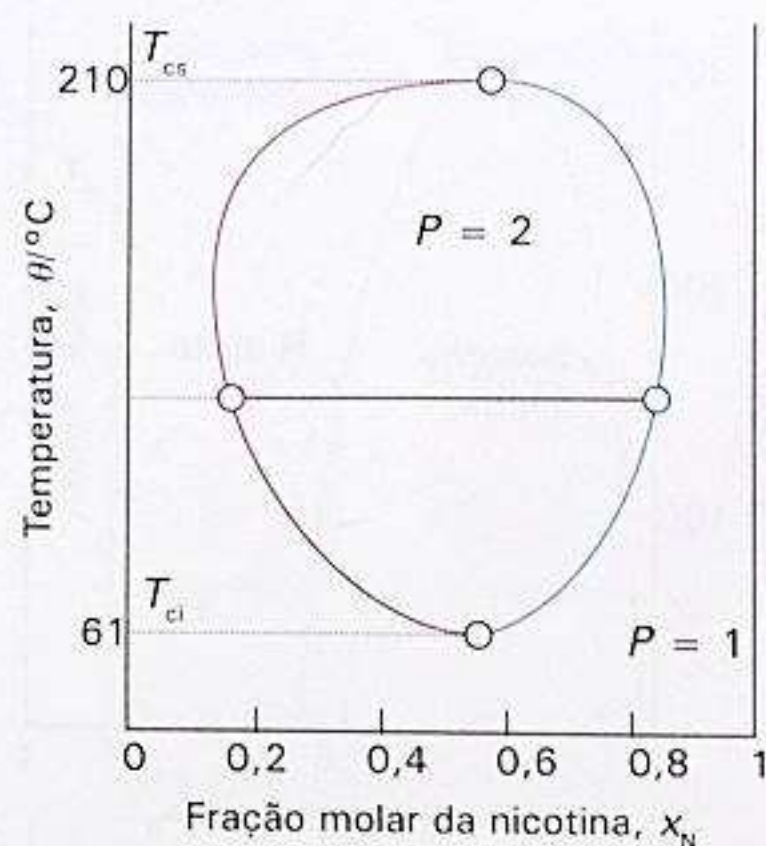



Fig. 5.47 Diagrama da temperatura contra composição do sistema água e nicotina, que tem temperatura crítica superior e também inferior. Observe as temperaturas elevadas para os líquidos (especialmente para a água); o diagrama corresponde a uma amostra sob pressão.

Alguns sistemas exibem temperaturas críticas superior e inferior de solução. Eles ocorrem porque, depois que os complexos fracos são decompostos, conduzindo a uma miscibilidade parcial, o movimento de agitação térmica em temperaturas mais elevadas homogeneíza a mistura novamente, como no caso comum de líquidos parcialmente miscíveis. O exemplo mais famoso deste comportamento é o da nicotina e água, que são parcialmente solúveis entre 61°C e 210°C (Fig. 5.47).

(c) A destilação de líquidos parcialmente miscíveis

Imaginemos um par de líquidos que sejam parcialmente solúveis e que formem azeótropo de mínimo. Esta combinação é bastante comum, pois as duas propriedades refletem a tendência de as moléculas dos dois líquidos evitarem-se mutuamente. Há duas possibilidades nesses sistemas: uma em que os líquidos se tornam completamente miscíveis antes da ocorrência da ebulição; a outra é a possibilidade de a ebulição começar antes de a solubilização ser completa.

A Fig. 5.48 mostra o diagrama de fase de dois componentes que se tornam completamente miscíveis abaixo da temperatura de ebulição. A destilação de uma solução com a composição a_1 leva a um vapor com a composição b_1, que se condensa em uma solução homogênea (monofásica) em b_2. A separação entre as fases líquidas só ocorre quando o destilado é resfriado até uma temperatura correspondente a um ponto na região de duas fases, como b_3. Esta descrição aplica-se somente à primeira gota do destilado. Se a destilação continuar, a composição da fase líquida restante se altera. No final, quando toda a amostra vaporizou e condensou, a composição volta para a_1.

A Fig. 5.49 mostra a segunda possibilidade, em que não há uma temperatura crítica superior de solução. O destilado que se obtém inicialmente a partir de um líquido com a composição a_1 tem a composição b_3 e é uma mistura de duas fases. Uma fase tem a composição b_3', e a outra a composição b_3''.

É interessante o comportamento do sistema representado pela isopleta e na Fig. 5.49. Um sistema em e_1 tem duas fases que se mantêm (com ligeiras variações de composição e quantidades relativas) até o ponto de ebulição em e_2. O vapor correspondente a essa mistura tem a mesma composição que a composição global do líquido (o líquido é um azeótropo). Analogamente, a condensação de um vapor com a composição e_3 leva a um líquido bifásico com a mesma composição global. Em uma certa temperatura, a mistura vaporiza e condensa como se fosse uma substância pura.

Exemplo 5.6 *Interpretação de um diagrama de fases*

Descreva as modificações que ocorrem quando uma mistura com a composição $x_B = 0{,}95$ (ponto a_1) na Fig. 5.50 entra em ebulição e o vapor é condensado.

Método A região onde se encontra o ponto dá o número e a natureza das fases. As composições das fases são dadas pelos pontos nos quais ocorrem as interseções da

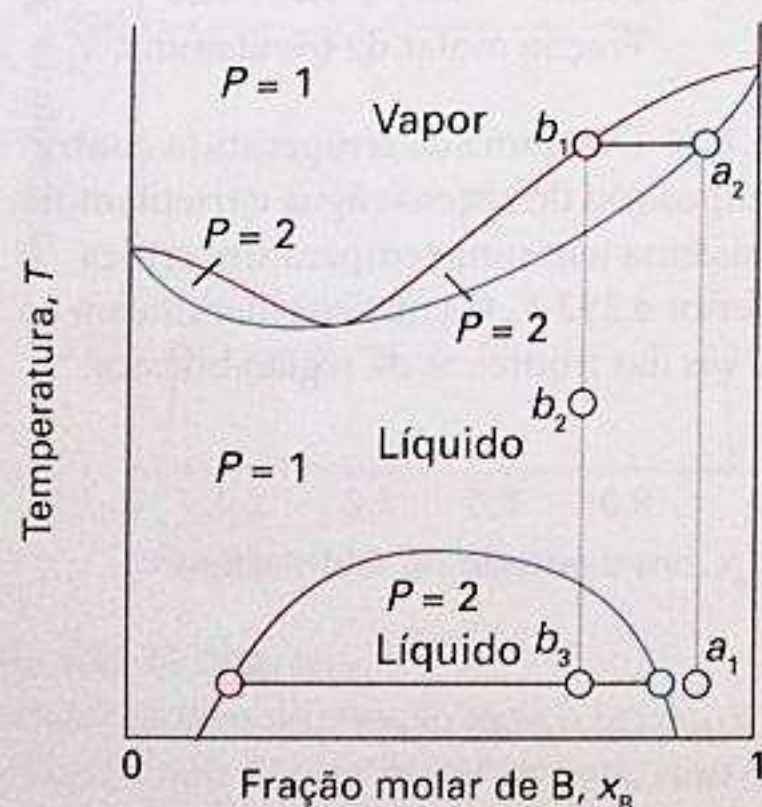



Fig. 5.48 Diagrama da temperatura contra composição para um sistema binário que tem a temperatura crítica superior mais baixa que a do ponto de ebulição de qualquer solução. O sistema forma um azeótropo de mínimo.

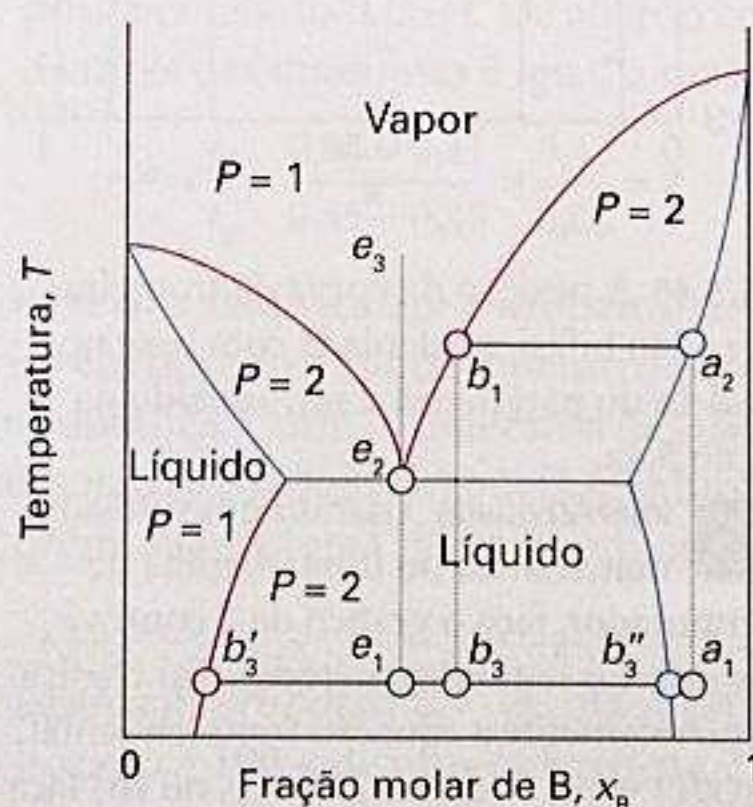



Fig. 5.49 Diagrama da temperatura contra composição para um sistema binário no qual a ebulição ocorre antes de os líquidos estarem completamente solubilizados um no outro.

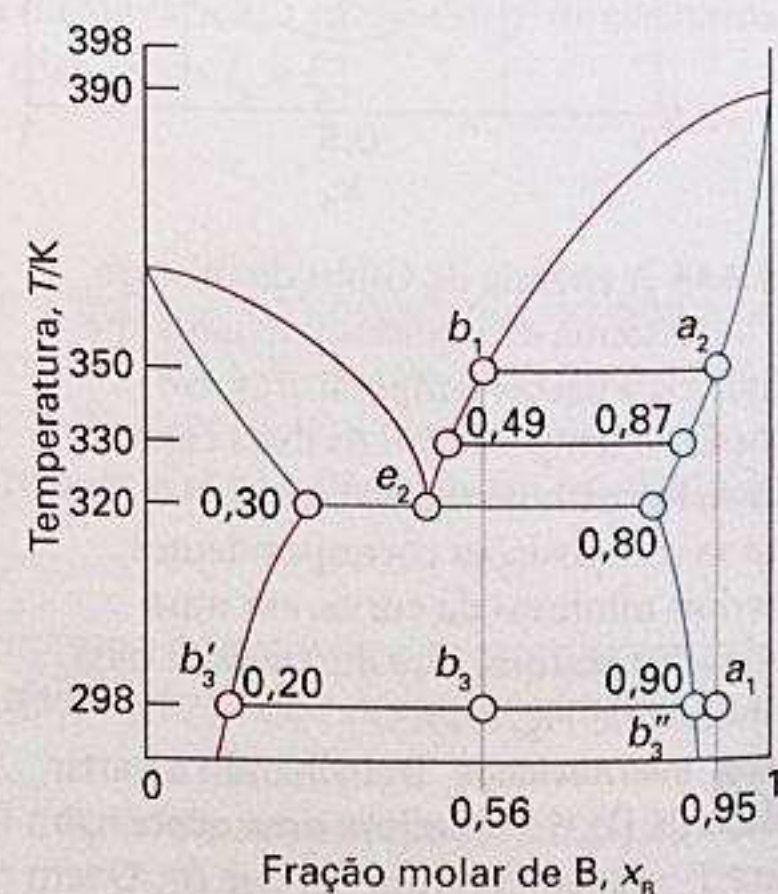



Fig. 5.50 Os pontos do diagrama de fases da Fig. 5.49 discutidos no Exemplo 5.6.

linha de amarração horizontal com a curva da fronteira da região bifásica. A abundância relativa das fases é calculada pela regra da alavanca.

Resposta O ponto inicial está na região monofásica. Quando aquecido, ele entra em ebulição a 350 K (ponto a_2) e o vapor formado tem a composição $x_B = 0{,}56$ (ponto b_1). O líquido remanescente fica mais rico em B e a última gota (de B puro) evapora-se a 390 K. O intervalo de ebulição do líquido é, então, entre 350 K e 390 K. Se o vapor formado inicialmente for recolhido, a sua composição é $x_B = 0{,}56$. Esta composição seria mantida, se a amostra fosse muito grande, mas para uma amostra finita ocorre a sua modificação para valores mais elevados e, no final da vaporização, atinge $x_B = 0{,}95$. O resfriamento do destilado corresponde a descer ao longo da isopleta de $x_B = 0{,}56$. A 330 K, por exemplo, a fase líquida tem a composição $x_B = 0{,}87$, o vapor $x_B = 0{,}49$; suas proporções relativas estão na razão de 1:4,4. A 320 K, a amostra é constituída por três fases: o vapor e duas soluções líquidas. Uma fase líquida tem a composição $x_B = 0{,}30$; a outra, $x_B = 0{,}80$, e estão na razão 0,92:1. Se o resfriamento prosseguir, o ponto do sistema continua na região bifásica, e a 298 K as composições são 0,20 e 0,90, e a razão entre as fases é de 0,94:1. Se prosseguir a destilação, a composição global do destilado recolhido fica cada vez mais rica em B. Quando a última gota for condensada, a composição geral coincide com a composição inicial.

Exercício proposto 5.8 Repita a discussão anterior a partir de um ponto $x_B = 0{,}4$, $T = 298$ K.

5.9 Diagramas de fases líquido-sólido

Pontos fundamentais (a) Um diagrama de fases resume as propriedades de temperatura-composição de um sistema binário com fases sólidas e líquidas; na composição eutética, a fase líquida cristaliza sem mudança de composição. (b) Os equilíbrios de fases de sistemas binários com formação de compostos também podem ser resumidos em um diagrama de fases. (c) Em alguns casos, um composto sólido não resiste à fusão.

O conhecimento dos diagramas de temperatura-composição para misturas sólidas é essencial na implementação de importantes processos industriais, tais como a fabricação de telas de cristais líquidos e de semicondutores. Nesta seção, consideraremos sistemas nos quais ambas as fases, sólida e líquida, podem estar presentes em temperaturas abaixo do ponto de ebulição.

(a) Eutéticos

Consideremos o líquido binário de composição a_1 na Fig. 5.51. As modificações que ocorrem podem ser descritas como se segue.

1. $a_1 \rightarrow a_2$. O sistema entra na região bifásica identificada por "Líquido + B". O sólido B puro principia a se separar da solução e o líquido restante fica mais rico em A.
2. $a_2 \rightarrow a_3$. Forma-se mais sólido B, e as quantidades relativas de sólido e de líquido (que estão em equilíbrio) são dadas pela regra da alavanca. Nesta etapa, as quantidades das duas fases são aproximadamente iguais. A fase líquida presente é mais rica em A do que o líquido inicial (a sua composição é b_3), pois parte do B foi separada.
3. $a_3 \rightarrow a_4$. No final desta etapa há menos líquido do que em a_3 e a composição do líquido residual é e_2. O líquido agora se solidifica e forma um sistema bifásico de B sólido puro e A sólido puro.

A isopleta que passa por e_2, na Fig. 5.51, corresponde, na composição **eutética**, à mistura com o menor ponto de fusão.[3] Um líquido com a composição eutética solidifica-se em uma única temperatura, sem que dele se separem previamente o A sólido ou o B sólido. Um sólido com a composição eutética se funde, sem modificação de composição, em temperatura mais baixa do que a de fusão de qualquer outra mistura. As soluções com a composição à direita de e_2 depositam B sólido ao se resfriarem, e as soluções à esquerda depositam A sólido. Somente a mistura eutética (além do A puro ou do B puro) solidifica-se em uma única temperatura definida sem precipitar, previamente, um ou outro componente da fase líquida.

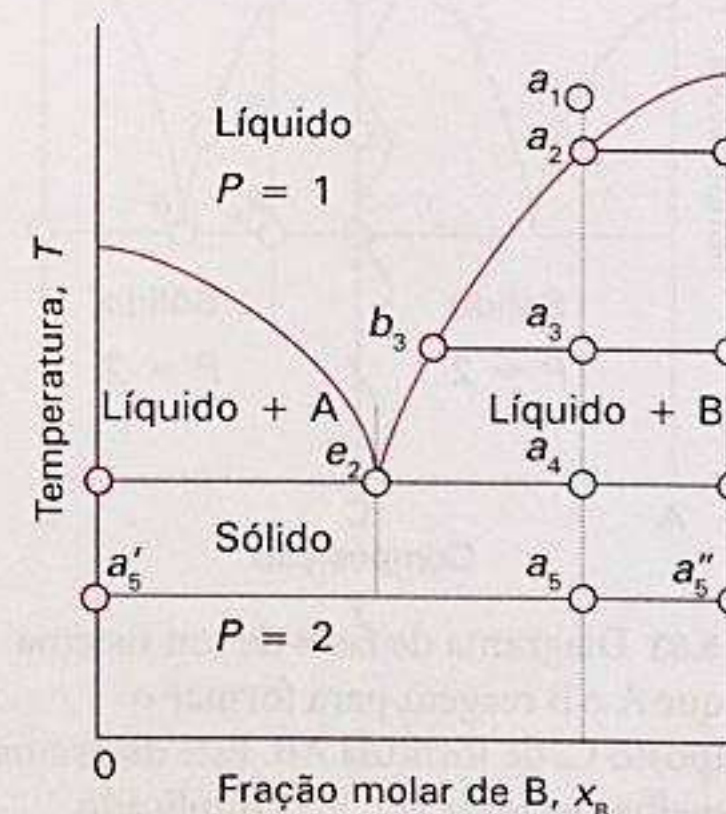



Fig. 5.51 Diagrama de fases da temperatura contra a composição de dois sólidos praticamente insolúveis um no outro, porém completamente solúveis em fase líquida. Observe a semelhança entre este e o diagrama da Fig. 5.49. A isopleta que passa por e corresponde à composição do eutético, que é a mistura com ponto de fusão mais baixo de todos.

[3] O nome vem do grego, e significa "fácil de fundir".

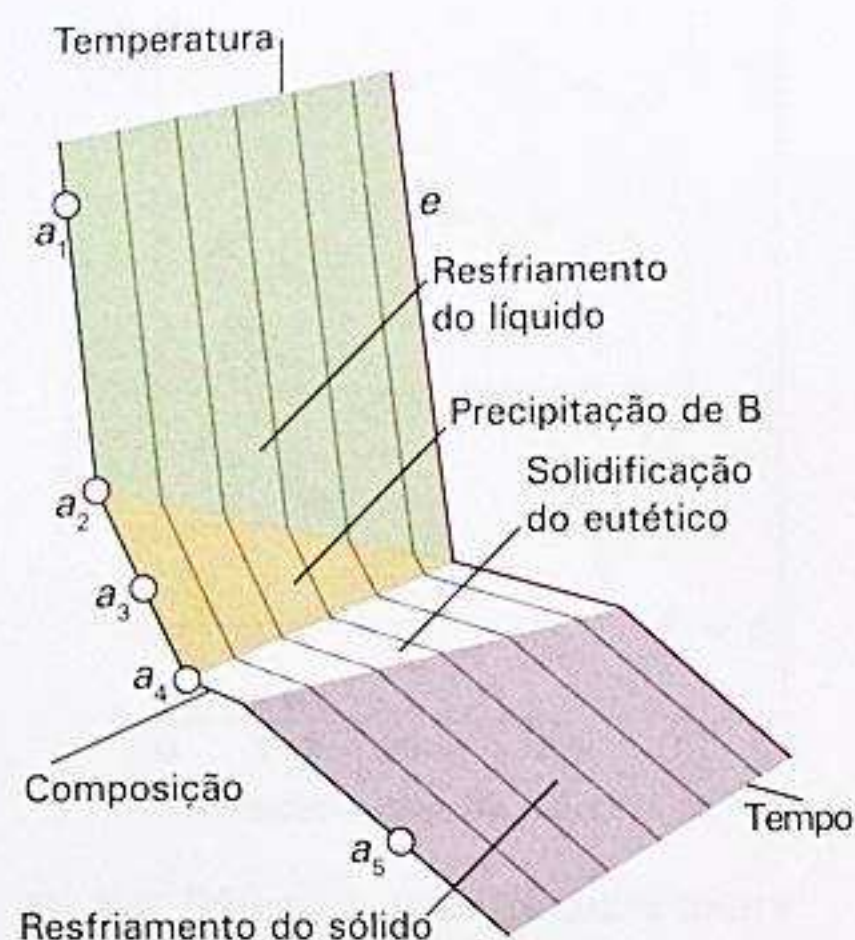



Fig. 5.52 Curvas de resfriamento para o sistema mostrado na Fig. 5.51. Na isopleta a, a taxa de resfriamento diminui no ponto a_2, pois o sólido B se separa da solução. Em a_4 há um patamar que corresponde à solidificação do eutético. Este patamar tem a maior extensão na isopleta do eutético em e. O patamar fica cada vez mais curto nas composições além de e (sistemas mais ricos em A). Estas curvas de resfriamento propiciam o levantamento do diagrama de fases.

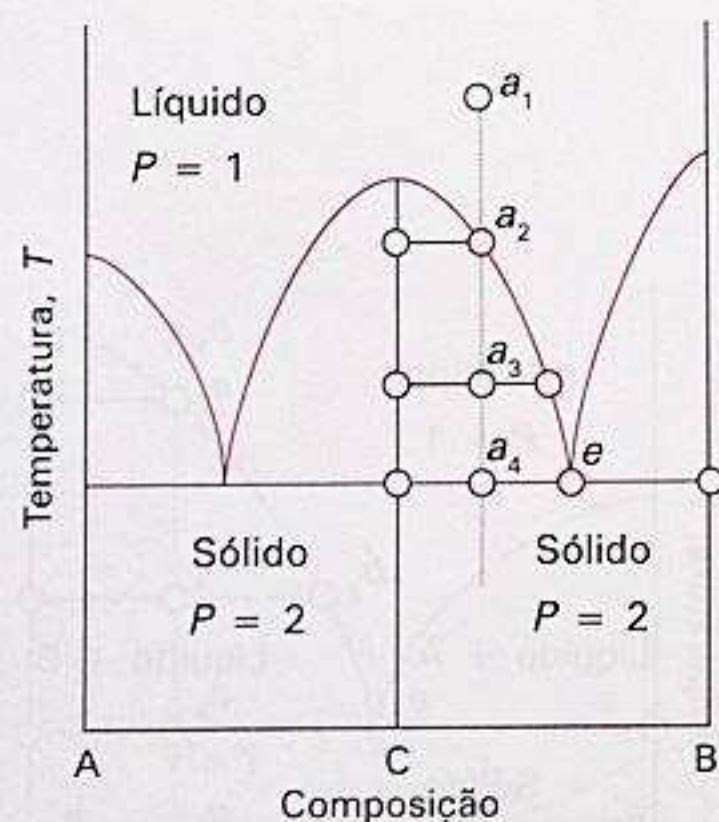



Fig. 5.53 Diagrama de fases de um sistema em que A e B reagem para formar o composto C, de fórmula AB. Este diagrama é semelhante ao da Fig. 5.51 duplicado, cada versão ocupando a metade da figura. O constituinte C é um composto, não uma mistura equimolecular de A e B.

Um eutético que tem importância tecnológica é a solda, cuja composição em massa é de aproximadamente 67% de estanho e 33% de chumbo, com ponto de fusão de 183°C. O eutético formado por 23% ponderais de NaCl e 77% ponderais de H_2O se funde a −21,1°C. Quando se junta sal ao gelo, em condições isotérmicas (por exemplo, quando se espalha sobre uma estrada com a superfície congelada), a mistura se funde se a temperatura estiver acima de −21,1°C (e é atingida a composição do eutético). Quando a adição do sal ao gelo se faz adiabaticamente (por exemplo, quando adicionado ao gelo em uma garrafa térmica), o gelo se funde, mas ao fazer isso absorve calor do resto da mistura. A temperatura do sistema cai e, se a quantidade do sal for suficiente, o resfriamento prossegue até que seja atingida a temperatura eutética. A formação do eutético ocorre na maioria de sistemas de ligas binárias e tem grande importância na microestrutura dos materiais sólidos. Embora um sólido eutético seja um sistema bifásico, a cristalização se faz com a formação de mistura muito homogênea de microcristais. As duas fases microcristalinas podem ser distinguidas por microscopia ou por outras técnicas de observação de estruturas sólidas, como a difração de raios X (Capítulo 19, Vol. 2).

A análise térmica é um procedimento prático de grande utilidade para a detecção de eutéticos. Podemos ver como opera analisando o resfriamento de um sistema ao longo da isopleta que passa por a_1 na Fig. 5.51. O líquido resfria em uma velocidade constante até que se atinja a_2, quando principia a separação de B sólido (Fig. 5.52). O resfriamento é agora mais lento, pois a solidificação de B é exotérmica e retarda o abaixamento da temperatura. Quando o líquido atinge a composição eutética, a temperatura permanece constante até que toda a amostra tenha se solidificado. Esta região de temperatura constante na curva de resfriamento é o patamar do eutético. Se o líquido tiver inicialmente a composição do eutético e, o seu resfriamento será uniforme e constante até a temperatura de solidificação do eutético, onde aparece um dilatado **patamar eutético**, e toda a amostra se solidifica (como se fosse a solidificação de um líquido puro).

A investigação das curvas de resfriamento em diferentes composições globais proporciona uma clara indicação da estrutura do diagrama de fases. A curva de equilíbrio sólido-líquido é dada pelos pontos em que a velocidade de resfriamento muda. O patamar mais dilatado do eutético assinala a composição eutética e dá a sua temperatura de fusão (a temperatura eutética).

(b) Sistemas que formam compostos

Muitas misturas binárias reagem e produzem compostos. Exemplos tecnologicamente importantes deste comportamento incluem os semicondutores dos Grupos 13/15 (III/V), como o sistema gálio/arsênio, que forma o composto GaAs. Embora três constituintes estejam presentes, há somente dois componentes, pois o GaAs se forma pela reação Ga + As $\rightleftharpoons$ GaAs. Ilustraremos alguns dos princípios envolvidos com um sistema que forma um composto C que, por sua vez, também forma eutéticos com as substâncias A e B (Fig. 5.53).

Um sistema preparado pela mistura de A com um excesso de B é constituído pelo composto C e pelo B que não reagiu. Este é um sistema binário de B e C que, por hipótese, forma um eutético. A principal modificação em relação ao diagrama de fases do eutético na Fig. 5.51 é o diagrama ficar comprimido no intervalo de composição entre quantidades iguais de A e B ($x_B = 0{,}5$, assinalada por C na Fig. 5.53) e B puro. A interpretação do diagrama é feita do mesmo modo que para o diagrama da Fig. 5.51. O sólido depositado no resfriamento ao longo da isopleta a é o composto C. Em temperaturas inferiores a a_4 há duas fases sólidas: uma delas do C sólido, e a outra, do B. O composto puro C se funde **congruentemente**, isto é, a composição do líquido que se forma é igual à do composto sólido.

(c) Fusão incongruente

Em alguns casos, o composto C não é estável como um líquido. Um exemplo é a liga Na_2K, que só existe na fase sólida (Fig. 5.54). Analisemos o que ocorre quando o líquido a_1 é resfriado:

1. $a_1 \rightarrow a_2$. Há deposição de parte do Na sólido, e o líquido residual é mais rico em K que a solução original.

2. $a_2 \rightarrow$ pouco abaixo de a_3. A amostra está totalmente sólida, e consiste em Na sólido e Na_2K sólido.

Vejamos agora a isopleta que passa por b_1:

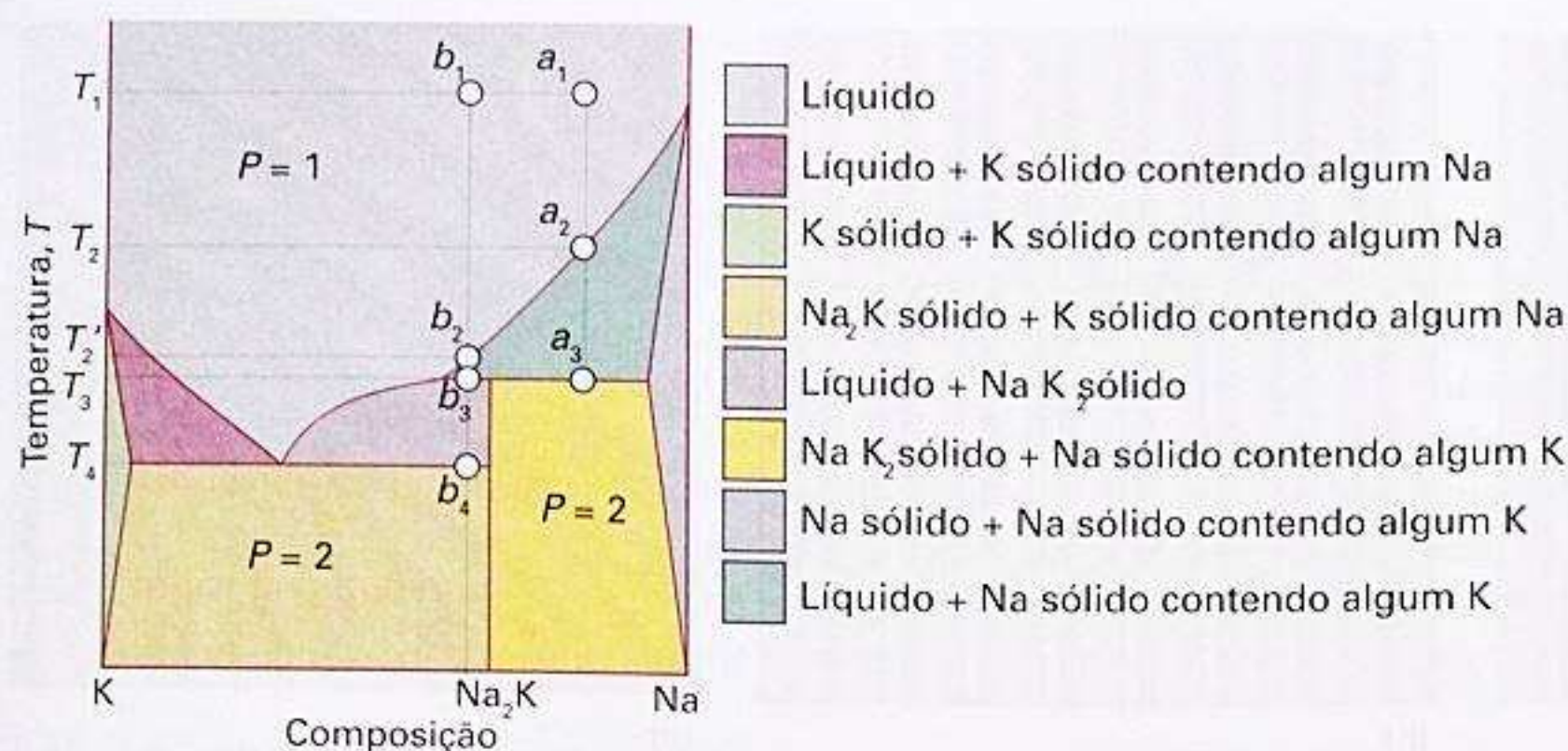



Fig. 5.54 Diagrama de fases para um sistema real (sódio e potássio), parecido com o da Fig. 5.53, porém com duas diferenças. O composto tem a fórmula Na_2K, o que corresponde a A_2B e não a AB, como na outra Figura. A segunda é que o composto só existe como sólido, não como líquido. A transformação do composto no seu ponto de fusão é um exemplo de fusão incongruente.

1. $b_1 \rightarrow b_2$. Não há nenhuma alteração de fase até que se atinja o ponto b_2, quando principia a deposição do Na sólido.

2. $b_2 \rightarrow b_3$. Há deposição de Na sólido, mas em b_3 ocorre uma reação para formar o Na_2K. Este composto se forma pela difusão dos átomos de K na fase do Na sólido existente.

3. b_3. Em b_3 existem três fases em equilíbrio mútuo: o líquido, o composto Na_2K e o Na sólido. A linha sólida representando este equilíbrio das três fases é chamada de **linha peritética.**

Neste estágio, a solução líquida de Na e K está em equilíbrio com o Na_2K sólido, mas ainda não há nenhum composto na fase líquida.

4. $b_3 \rightarrow b_4$. À medida que o resfriamento continua, a quantidade do composto sólido aumenta até que em b_4 o líquido atinge a composição do eutético. Há então solidificação do sistema com formação de duas fases sólidas consistindo no K sólido e no Na_2K sólido.

Se o sólido for reaquecido, a sequência de eventos é invertida. Não se forma o composto Na_2K líquido em nenhuma etapa, pois é muito instável para existir como um líquido. Este comportamento é exemplo de **fusão incongruente**, na qual a fusão do composto é acompanhada pela sua decomposição, de modo que o composto nunca está na fase líquida.

IMPACTO NA CIÊNCIA DOS MATERIAIS

I5.2 Cristais líquidos

Uma *mesófase* é uma fase intermediária entre o sólido e o líquido. Mesófases são de grande importância em biologia, pois ocorrem em bicamadas lipídicas e em sistemas vesiculares. Uma mesófase pode surgir quando moléculas têm formas altamente anisotrópicas, como, por exemplo, formas longas e finas (1), ou como discos (2). Quando um sólido se funde, alguns aspectos da ordem de longo alcance, que são características dos sólidos, podem ser retidos, e a nova fase formada pode ser um *cristal líquido*, ou seja, uma substância que apresenta, semelhantemente a um líquido, imperfeições na ordem de longo alcance em pelo menos uma direção no espaço, porém com ordem na orientação ou na posição em pelo menos outra direção. *Cristais líquidos calamíticos* (da palavra grega para "palheta") são formados por moléculas longas e finas, ao passo que *cristais líquidos discóticos* são constituídos por moléculas em forma de disco. Um cristal líquido *termotrópico* apresenta uma transição para a fase cristalina líquida quando a temperatura é alterada. Um cristal líquido *liotrópico* é uma solução que apresenta uma transição para a fase cristalina líquida quando a composição é alterada.

Um tipo particular de ordem de longo alcance produz uma *fase esmética* (da palavra grega para "escorregadiço"), em que as moléculas se alinham em camadas (veja a Fig. 5.55). Outros materiais, e alguns cristais líquidos esméticos, perdem a estrutura em camadas em temperaturas mais elevadas, mas retêm um alinhamento em paralelo; esta mesófase é chamada de *fase nemática* (da palavra grega para "fio", que se refere à estrutura do defeito observado da fase). Na *fase colestérica* (do grego para "bile sólida"), as moléculas se localizam em lâminas em ângulos que se modificam ligeiramente entre cada lâmina, ou seja, elas formam estruturas helicoidais com um ângulo de inclinação que depende da temperatura. Devido a este fato, cristais líquidos colestéricos difratam a luz, possuindo cores que dependem da temperatura. Moléculas em forma de discos, tais como (2), podem formar mesófases nemática e *colunar*. No último caso, os anéis aromáticos

1

2

(a) (b) (c)

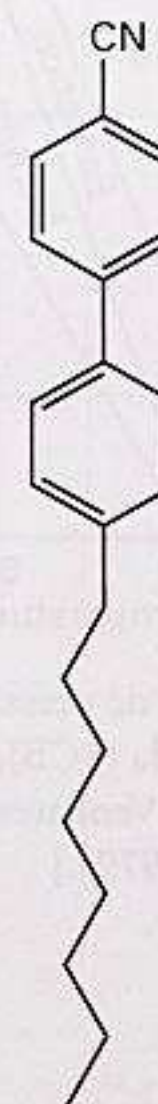
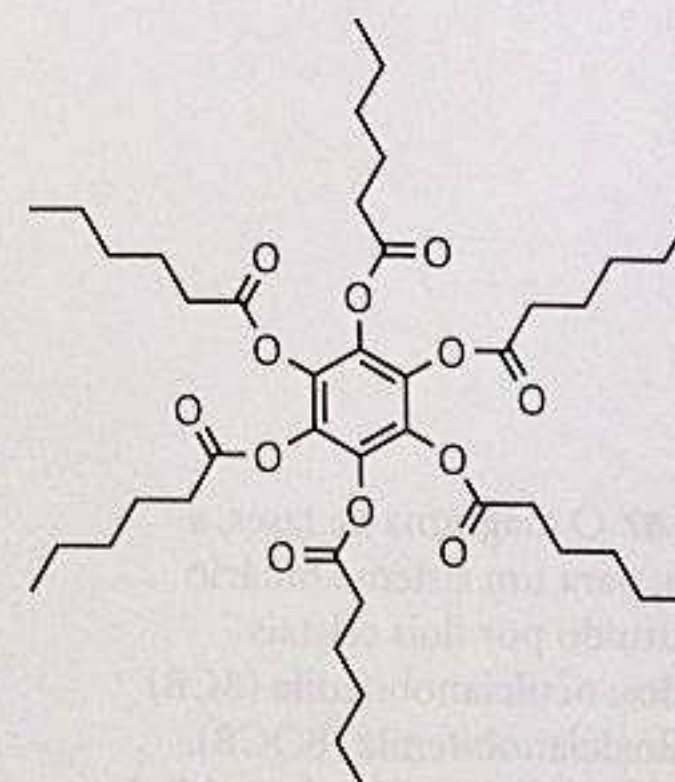
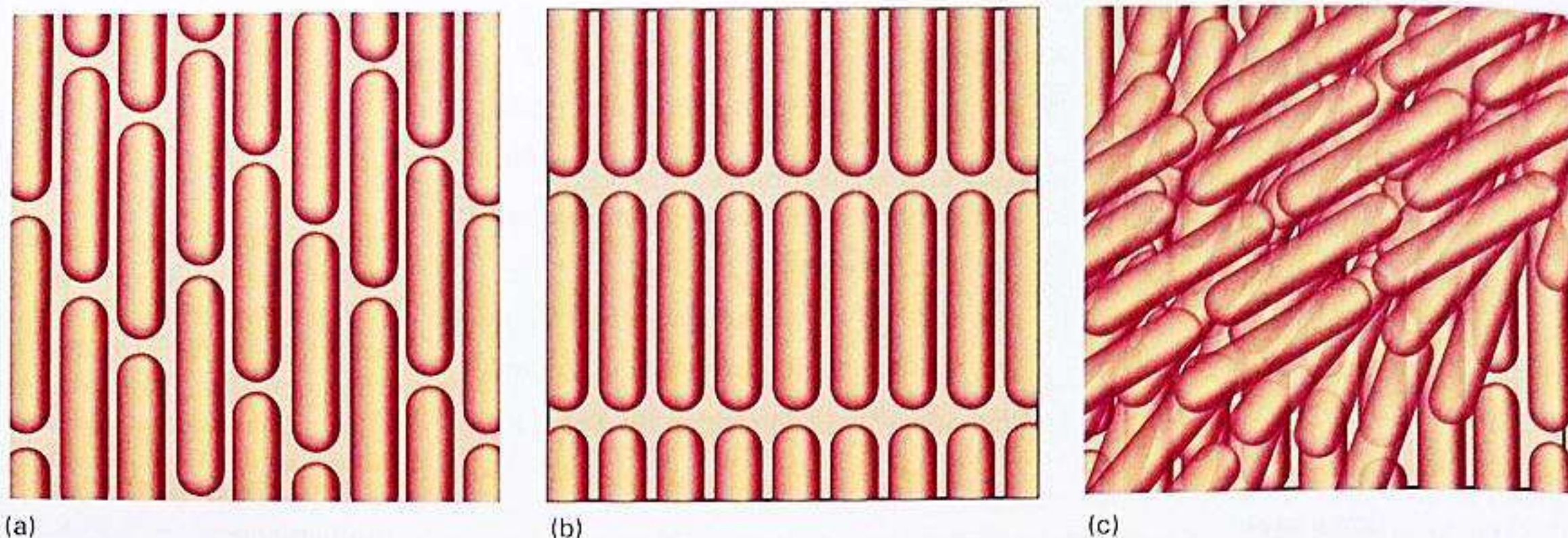
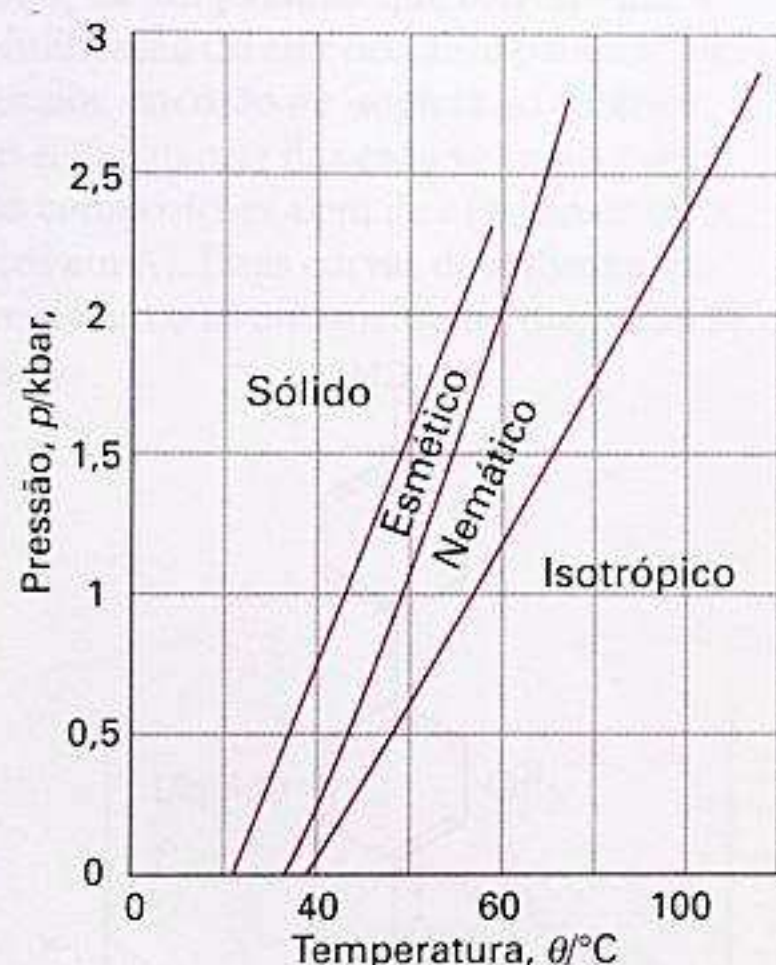



Fig. 5.55 O arranjo de moléculas de cristais líquidos (a) na fase nemática, (b) na fase esmética e (c) na fase colestérica. Na fase colestérica, o empacotamento das camadas resulta num arranjo helicoidal das moléculas.

empilham-se uns sobre os outros, ficando separados por uma distância muito pequena (menos de 0,5 nm). A Fig. 5.56 mostra um diagrama de fases de pressão-temperatura da octilcianobifenila, que é muito usada nos mostradores de cristal líquido.

As propriedades ópticas dos cristais líquidos nemáticos são anisotrópicas, significando que elas dependem da orientação relativa dos conjuntos de moléculas em relação à polarização do feixe incidente de luz. Cristais líquidos nemáticos também respondem de maneiras especiais aos campos elétricos. As propriedades ópticas e elétricas especiais formam, juntas, a base de operação dos monitores de cristal líquido (LCDs). Num LCD "nemático torcido", o cristal líquido é mantido entre dois pratos planos afastados de aproximadamente 10 mm. A superfície interna de cada prato é revestida com um material condutor transparente, como o óxido de estanho e índio. Os pratos também têm uma superfície que faz com que o cristal líquido assuma uma orientação especial na sua interface e são colocados em geral a 90° um do outro, embora formem um ângulo de 270° num arranjo "supertorcido". Todo o conjunto é, então, colocado entre dois polarizadores, filtros ópticos que permitem a passagem de um plano de polarização específico da luz. A luz incidente passa inicialmente pelo polarizador externo. A seguir, seu plano de polarização gira quando ele passa através do nemático torcido, e (dependendo de como foi disposto o segundo polarizador) o feixe luminoso passará. Quando se aplica uma diferença de potencial através da célula, o arranjo helicoidal é desfeito e o plano da luz não gira mais, sendo então bloqueado pelo segundo polarizador.

Apesar de existirem muitos materiais cristalinos líquidos, existe ainda alguma dificuldade em obter uma faixa de temperatura que seja tecnologicamente útil para a existência de uma mesófase. Para superar esta dificuldade, são usadas misturas. Um exemplo do tipo de diagrama de fase obtido é mostrado na Fig. 5.57. Como pode ser observado, a mesófase existe em uma faixa de temperatura mais ampla que a de um material cristalino líquido puro.

Fig. 5.56 Diagrama de pressão-temperatura da octilcianobifenila (8CB). [Baseado em R. Shashidhar e G. Venkatesh, *J. de Physique Colloque*, 40, C3 (1979).]

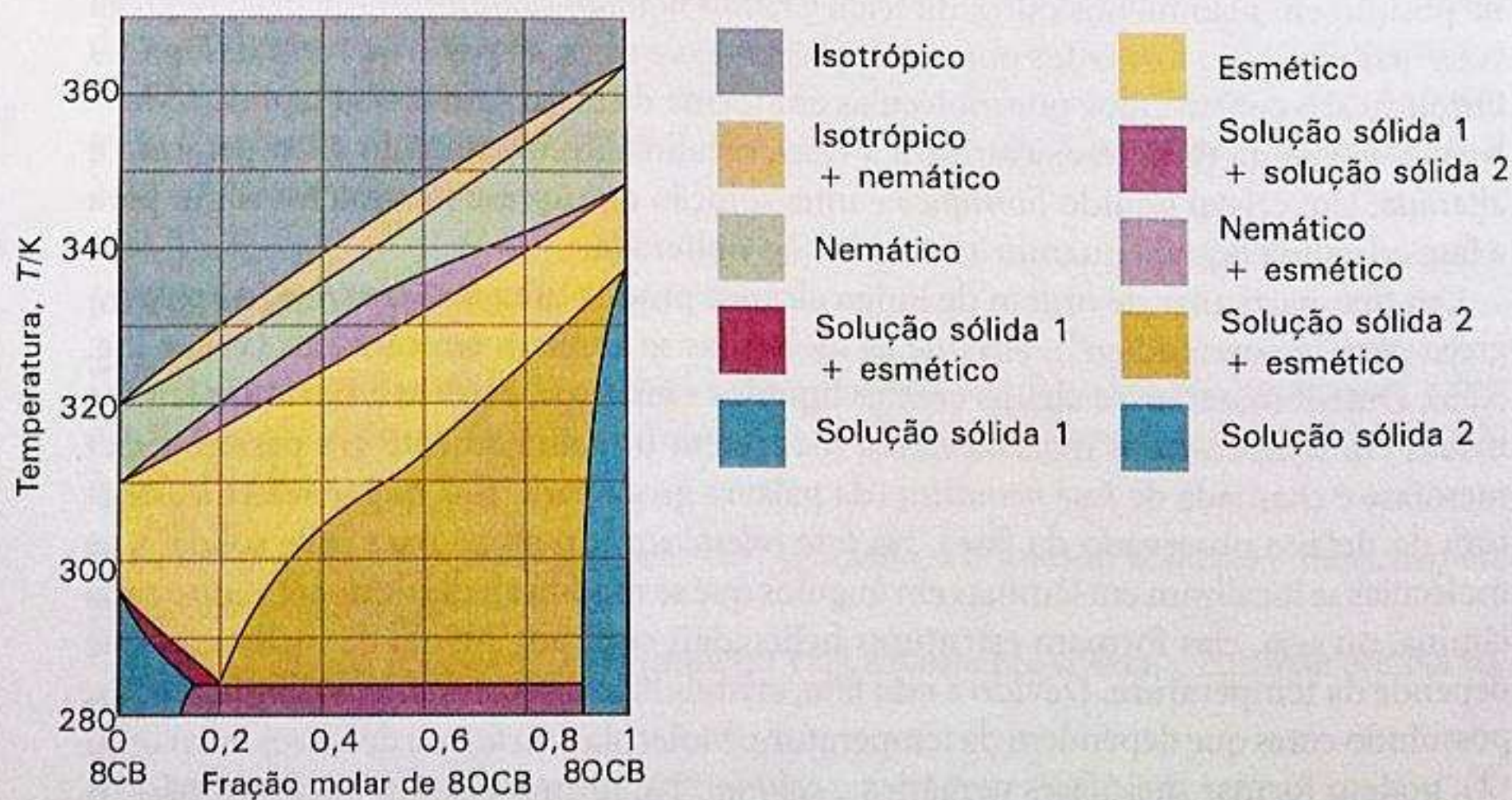



Fig. 5.57 O diagrama de fases, a 1 atm, para um sistema binário constituído por dois cristais líquidos: octilcianobifenila (8CB) e octiloxicianobifenila (8OCB). [Baseado em P. Rushikesh, A. Matkar e T. Kyua, *J. Chem. Phys.*, 124, 224902 (2006).]

Atividades

Veremos agora como modificar as expressões anteriores de modo a levar em conta os desvios em relação ao comportamento ideal que encontramos durante a discussão dos equilíbrios de fases. No Capítulo 3 (especificamente na *Informação adicional 3.2*) destacamos que uma grandeza conhecida como "fugacidade" leva em conta os afastamentos do comportamento do gás em relação ao do gás perfeito, de maneira a alterar ao mínimo a forma das equações. Veremos agora como as expressões pertinentes às soluções ideais também podem ser preservadas, quase que inteiramente, pela introdução do conceito de "atividade". É importante estar atento às definições diferentes de estados-padrão e de atividades (um resumo pode ser visto na Tabela 5.3). Nos próximos capítulos utilizaremos essas diferentes definições e veremos que o seu uso é muito mais fácil que a definição em si.

5.10 A atividade do solvente

Pontos fundamentais **A atividade é uma concentração efetiva que preserva a forma da expressão para o potencial químico.**

A forma geral do potencial químico de um solvente real ou ideal é dada por uma modificação direta da Eq. 5.20 ($\mu_A = \mu_A^* + RT\ln(p_A/p_A^*)$), na qual p_A^* é a pressão de vapor do A puro e p_A a pressão de vapor de A quando ele for um componente de uma solução. No caso de uma solução ideal, como já visto, o solvente segue a lei de Raoult, em todas as concentrações, e podemos expressar esta relação pela Eq. 5.22 (isto é, $\mu_A = \mu_A^* + RT\ln x_A$). A forma desta relação pode ser mantida quando a solução não obedece à lei de Raoult, escrevendo-se

$$\mu_A = \mu_A^* + RT\ln a_A \qquad (5.48)$$

Definição da atividade do solvente

A grandeza a_A é a **atividade** de A, uma espécie de fração molar "efetiva", tal como a fugacidade é uma pressão efetiva.

Como a Eq. 5.20 é verdadeira para soluções reais e ideais (a única aproximação é o uso de pressões em lugar das fugacidades), podemos concluir, levando em conta a Eq. 5.48, que

$$a_A = \frac{p_A}{p_A^*} \qquad (5.49)$$

Procedimento para determinar a atividade do solvente

Vemos então que não há nada misterioso em torno da atividade do solvente: ela pode ser determinada experimentalmente pela simples medida da pressão de vapor do solvente em equilíbrio com a solução, e depois pelo uso da Eq. 5.49.

• Uma breve ilustração

A pressão de vapor de uma solução de $KNO_3(aq)$ 0,500 M, a 100°C, é 99,95 kPa. A atividade da água, nesta solução e nesta temperatura, é então

$$a_A = \frac{99{,}95\ \text{kPa}}{101{,}325\ \text{kPa}} = 0{,}9864 \ \bullet$$

Como todos os solventes obedecem à lei de Raoult (isto é, $p_A/p_A^* = x_A$) tanto melhor quanto mais a concentração do soluto se aproxima de zero, a atividade do solvente tende para a fração molar quando $x_A \to 1$:

$$a_A \to x_A \quad \text{quando} \quad x_A \to 1 \qquad (5.50)$$

Tabela 5.3 Estados-padrão

Componente	Base	Estado-padrão	Atividade	Limites
Sólido ou líquido		Puro	$a = 1$	
Solvente	Raoult	Solvente puro	$a = p/p^*$, $a = \gamma x$	$\gamma \to 1$ quando $x \to 1$ (solvente puro)
Soluto	Henry	(1) Estado hipotético do soluto puro	$a = p/K$, $a = \gamma x$	$\gamma \to 1$ quando $x \to 0$
		(2) Estado hipotético do soluto com molalidade $b^⦵$	$a = \gamma b/b^⦵$	$\gamma \to 1$ quando $b \to 0$

Em todos os casos, $\mu = \mu^⦵ + RT\ln a$.

Uma maneira conveniente de exprimir esta convergência é introduzir o **coeficiente de atividade**, γ (gama), pela definição

$$a_A = \gamma_A x_A \qquad \gamma_A \to 1 \quad \text{quando} \quad x_A \to 1$$

Definição do coeficiente de atividade [5.51]

em qualquer temperatura e sob qualquer pressão. O potencial químico do solvente fica então

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A + RT \ln \gamma_A \tag{5.52}$$

O estado-padrão do solvente, o solvente puro líquido a 1 bar, corresponde a $x_A = 1$.

5.11 A atividade do soluto

Pontos fundamentais (a) O potencial químico de um soluto em uma solução não ideal é definido com base na lei de Henry. (b) A atividade do soluto leva em consideração os afastamentos do comportamento previsto pela lei de Henry. (c) Uma abordagem alternativa para a definição da atividade do soluto é baseada na molalidade do soluto. (d) O estado-padrão biológico de uma espécie em solução é definido em pH = 7 (e a 1 bar).

O problema da definição dos coeficientes de atividade e dos estados-padrão dos solutos é que eles tendem para o comportamento ideal em soluções diluídas (lei de Henry), isto é, quando $x_B \to 0$ e não quando $x_B \to 1$ (correspondente ao soluto puro). Vejamos agora como fazer as definições para um soluto que segue exatamente a lei de Henry e depois como levar em conta os afastamentos.

(a) Soluções diluídas ideais

Um soluto B que segue a lei de Henry tem a pressão de vapor dada por $p_B = K_B x_B$, na qual K_B é uma constante empírica. Neste caso, o potencial químico de B se escreve como

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln \frac{p_B}{p_B^*} = \mu_B^* + RT \ln \frac{K_B}{p_B^*} + RT \ln x_B \tag{5.53°}$$

Os dois parâmetros K_B e p_B^* são característicos do soluto; portanto, o segundo termo do lado direito da equação anterior pode ser combinado com o primeiro termo, também no lado direito da equação anterior, definindo um novo potencial químico padrão:

$$\mu_B^{\ominus} = \mu_B^* + RT \ln \frac{K_B}{p_B^*} \qquad [5.54]°$$

Vem então que o potencial químico de um soluto em uma solução diluída ideal está relacionado com a sua fração molar por

$$\mu_B = \mu_B^{\ominus} + RT \ln x_B \tag{5.55°}$$

Se a solução é ideal, $K_B = p_B^*$ e a Eq. 5.54 se reduz a $\mu_B^{\ominus} = \mu_B^*$, como se poderia esperar.

(b) Solutos reais

Admitamos agora afastamentos do comportamento ideal em solução diluída, isto é, afastamentos do comportamento da lei de Henry. Para o soluto escrevemos a_B em lugar de x_B na Eq. 5.55, obtendo:

$$\mu_B = \mu_B^{\ominus} + RT \ln a_B$$

Definição da atividade do soluto [5.56]

O estado-padrão não se altera e todos os desvios da idealidade estão embutidos na atividade a_B. O valor da atividade, em qualquer concentração, pode ser obtido da mesma forma que no caso do solvente, mas em lugar da Eq. 5.49 usamos

$$a_B = \frac{p_B}{K_B} \tag{5.57}$$

Procedimento para determinação da atividade do soluto

Como no caso do solvente, é conveniente introduzir o coeficiente de atividade através de

$$a_B = \gamma_B x_B$$

Definição do coeficiente de atividade do soluto [5.58]

Agora, todos os desvios em relação à idealidade estão embutidos no coeficiente de atividade γ_B. Como o soluto segue a lei de Henry quando a concentração tende a zero, vem que

$$a_B \to x_B \quad \text{e} \quad \gamma_B \to 1 \quad \text{quando} \quad x_B \to 0 \tag{5.59}$$

em quaisquer temperaturas e pressões. Os desvios do soluto em relação ao comportamento ideal desaparecem quando as concentrações tendem para zero.

Exemplo 5.7 *Medida da atividade*

Use as informações do Exemplo 5.3 para calcular a atividade e o coeficiente de atividade do clorofórmio em acetona, a 25°C. Admita inicialmente que o clorofórmio seja o solvente e depois que ele seja o soluto. Por conveniência, os dados são repetidos aqui:

x_C	0	0,20	0,40	0,60	0,80	1
p_C/kPa	0	4,7	11	18,9	26,7	36,4
p_A/kPa	46,3	33,3	23,3	12,3	4,9	0

Método Para a atividade do clorofórmio como solvente (atividade da lei de Raoult), temos $a_C = p_C/p_C^*$ e $\gamma_C = a_C/x_C$. Para a sua atividade como soluto (atividade da lei de Henry), temos $a_C = p_C/K_C$ e $\gamma_C = a_C/x_C$.

Resposta Uma vez que $p_C^* = 36{,}4$ kPa e $K_C = 22{,}0$ kPa, podemos organizar as tabelas a seguir. Por exemplo, em $x_C = 0{,}20$, no caso da lei de Raoult encontramos que $a_C = (4{,}7\text{ kPa})/(36{,}4\text{ kPa}) = 0{,}13$ e $\gamma_C = 0{,}13/0{,}20 = 0{,}65$. Do mesmo modo, no caso da lei de Henry, $a_C = (4{,}7\text{ kPa})/(22{,}0\text{ kPa}) = 0{,}21$ e $\gamma_C = 0{,}21/0{,}20 = 1{,}05$.

A partir da lei de Raoult (o clorofórmio considerado como solvente):

a_C	0	0,13	0,30	0,52	0,73	1,00
γ_C		0,65	0,75	0,87	0,91	1,00

A partir da lei de Henry (o clorofórmio considerado como soluto):

a_C	0	0,21	0,50	0,86	1,21	1,65
γ_C	1	1,05	1,25	1,43	1,51	1,65

Estes valores estão nos gráficos da Fig. 5.58. Observe que $\gamma_C \to 1$ quando $x_C \to 1$ no caso da lei de Raoult, mas que $\gamma_C \to 1$ quando $x_C \to 0$ no caso de lei de Henry.

Exercício proposto 5.9 Calcule as atividades e os coeficientes de atividade da acetona no clorofórmio de acordo com as duas convenções.

[Em $x_A = 0{,}60$, por exemplo, $a_R = 0{,}50$; $\gamma_R = 0{,}83$; $a_H = 1{,}00$; $\gamma_H = 1{,}67$]

Fig. 5.58 A variação da atividade (curva azul) e do coeficiente de atividade (curva vermelha) do clorofórmio (triclorometano) com a composição de acordo com (a) a lei de Raoult e (b) a lei de Henry.

(c) Atividades em termos de molalidades

A seleção de um estado-padrão é inteiramente arbitrária, de modo que estamos livres para escolher aquele que seja mais adequado para os nossos propósitos e para a descrição da composição do sistema. Em química, as composições são frequentemente expressas como molalidades, b, no lugar de frações molares. Portanto, é conveniente escrever

$$\mu_B = \mu_B^{\ominus} + RT \ln b_B \tag{5.60}$$

em que $\mu^{\ominus}$ é um estado-padrão diferente dos estados-padrão descritos anteriormente. De acordo com esta definição, o potencial químico do soluto tem seu valor-padrão $\mu^{\ominus}$ quando a molalidade de B é igual a $b^{\ominus}$ (isto é, 1 mol kg^{-1}). Observe que quando $b_B \to 0$, $\mu_B \to \infty$; isto é, quando a solução torna-se diluída, a estabilização do soluto vai aumentando. A consequência prática deste resultado é que é muito difícil remover os últimos traços do soluto da solução.

Agora, como anteriormente, incorporamos os desvios da idealidade introduzindo uma atividade adimensional a_B, um coeficiente de atividade adimensional γ_B, e escrevendo

$$a_B = \gamma_B \frac{b_B}{b^{\ominus}} \quad \text{em que} \quad \gamma_B \to 1 \quad \text{quando} \quad b_B \to 0 \tag{5.61}$$

em quaisquer temperaturas e pressões. O estado-padrão não muda nesta etapa e, como anteriormente, todos os desvios da idealidade estão embutidos no coeficiente de ativi-

dade γ_B. Então chegamos à seguinte expressão para o potencial químico de uma solução real em qualquer molalidade:

$$\mu = \mu^{\ominus} + RT \ln a \qquad [5.62]$$

(d) O estado-padrão biológico

Uma ilustração importante da habilidade em escolher um estado-padrão que seja adequado às circunstâncias surge nas aplicações biológicas. O estado-padrão convencional baseado no íon hidrogênio (atividade unitária, correspondendo a pH = 0)[4] não é apropriado para as condições biológicas normais. Por isso é comum, em bioquímica, adotar o **estado-padrão biológico**, no qual o pH é igual a 7 (atividade de 10^{-7}, solução neutra) e simbolizar as funções termodinâmicas no correspondente estado-padrão como $G^{\oplus}$, $H^{\oplus}$, $\mu^{\oplus}$ e $S^{\oplus}$ (alguns textos usam $X^{\circ\prime}$).

Para encontrar a relação entre os valores-padrão termodinâmico e biológico do potencial químico dos íons hidrogênio, usamos a Eq. 5.62

$$\mu(H^+) = \mu^{\ominus}(H^+) + RT \ln a(H^+) = \mu^{\ominus}(H^+) - (RT \ln 10) \times pH$$

Segue-se então que

$$\mu^{\oplus}(H^+) = \mu^{\ominus}(H^+) - 7RT \ln 10 \qquad \boxed{\text{Relação entre estado-padrão e estado-padrão biológico}} \qquad (5.63)$$

A 298 K, $7RT \ln 10 = 39{,}96$ kJ mol^{-1}, de modo que os dois valores-padrão diferem de aproximadamente 40 kJ mol^{-1}.

5.12 As atividades das soluções regulares

Pontos fundamentais **As equações de Margules relacionam as atividades dos componentes de uma solução regular modelo às suas composições. Elas levam a expressões para as pressões de vapor dos componentes de uma solução regular.**

O material sobre soluções regulares apresentado na Seção 5.4 fornece uma ideia sobre os desvios em relação à lei de Raoult e sua relação com os coeficientes de atividade. O ponto de partida é a expressão da energia de Gibbs de mistura para uma solução regular (Eq. 5.29). Mostramos, na *Justificativa* a seguir, que a Eq. 5.29 implica que os coeficientes de atividade são dados por expressões da forma

$$\ln \gamma_A = \xi x_B^2 \qquad \ln \gamma_B = \xi x_A^2 \qquad \boxed{\text{Equações de Margules}} \qquad (5.64)$$

Estas relações são chamadas **equações de Margules**.

Justificativa 5.5 *As equações de Margules*

A energia de Gibbs de mistura, quando se forma uma solução não ideal, é

$$\Delta_{mis} G = nRT\{x_A \ln a_A + x_B \ln a_B\}$$

Esta equação segue da dedução da Eq. 5.16 com as atividades no lugar das frações molares. Se cada atividade é substituída por γx, a equação anterior fica

$$\Delta_{mis} G = nRT\{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B\}$$

Agora, introduzimos as duas expressões da Eq. 5.64 e usamos o fato de que $x_A + x_B = 1$. Obtemos então

$$\begin{aligned}\Delta_{mis} G &= nRT\{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \xi x_A x_B^2 + \xi x_B x_A^2\}\\ &= nRT\{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \xi x_A x_B (x_A + x_B)\}\\ &= nRT\{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \xi x_A x_B\}\end{aligned}$$

o que concorda com a Eq. 5.29. Além disso, observe que o coeficiente de atividade comporta-se corretamente para as soluções diluídas: $\gamma_A \to 1$ quando $x_B \to 0$ e $\gamma_B \to 1$ quando $x_A \to 0$.

[4] Relembre, dos cursos introdutórios de química, que pH = $-\log a(H_3O^+)$.

Neste ponto podemos usar as equações de Margules para escrever a atividade de A como

$$a_A = \gamma_A x_A = x_A e^{\xi x_B^2} = x_A e^{\xi(1-x_A)^2} \tag{5.65}$$

com uma expressão semelhante para a_B. A atividade de A, no entanto, é a razão entre a pressão de vapor de A na solução e a pressão de vapor de A puro (Eq. 5.49), de modo que podemos escrever

$$p_A = \{x_A e^{\xi(1-x_A)^2}\} p_A^* \tag{5.66}$$

O gráfico desta função pode ser visto na Fig. 5.59. Para $\xi = 0$, correspondendo a uma solução ideal, o gráfico da Fig. 5.59 mostra uma linha reta de acordo com a lei de Raoult (realmente, quando $\xi = 0$, a Eq. 5.66 torna-se $p_A = x_A p_B^*$, que é a lei de Raoult). Valores positivos de ξ (quando o processo de mistura é endotérmico e, consequentemente, desfavorável às interações soluto-solvente) fornecem pressões de vapor maiores do que no caso ideal. Valores negativos de ξ (quando o processo de mistura é exotérmico e, consequentemente, favorável às interações soluto-solvente) fornecem pressões de vapor menores do que no caso ideal. Todas as curvas tendem à linearidade, e coincidem com a reta que representa a lei de Raoult, quando $x_A \to 1$. Nesta condição, a função exponencial na Eq. 5.66 tende a 1. Quando $x_A \ll 1$, a Eq. 5.66 tende a

$$p_A = x_A e^{\xi} p_A^* \tag{5.67}$$

Esta expressão tem a forma da lei de Henry, uma vez que K seja identificado com $e^{\xi} p_A^*$, que é diferente para cada sistema soluto-solvente.

Fig. 5.59 A pressão de vapor de uma mistura baseada num modelo em que a entalpia de excesso é proporcional a $\xi RT x_A x_B$. Uma solução ideal corresponde a $\xi = 0$ e tem como resultado uma reta, de acordo com a lei de Raoult. Valores positivos de ξ fornecem pressões de vapor maiores do que no caso ideal. Valores negativos de ξ fornecem valores menores de pressão de vapor.

InterAtividade Faça o gráfico de p_A/p_A^* contra x_A com $\xi = 2{,}5$ usando a Eq. 5.66 e então a Eq. 5.67. Acima de que valor de x_A os valores de p_A/p_A^* dados por essas equações diferem mais de 10%?

5.13 A atividade dos íons em solução

Pontos fundamentais (a) Os coeficientes médios de atividade repartem os desvios da idealidade em soluções iônicas igualmente entre cátions e ânions. (b) A teoria de Debye-Hückel atribui os desvios da idealidade à interação coulombiana de um íon com a atmosfera iônica que o rodeia. (c) A lei limite de Debye-Hückel pode ser estendida incluindo-se duas constantes empíricas adicionais.

As interações entre os íons são tão intensas que a aproximação em que se substituem as atividades pelas molalidades só é válida em soluções muito diluídas (concentração total dos íons menor do que 1 mmol kg^{-1}); em trabalhos de precisão, é indispensável operar com as próprias atividades. Necessitamos, portanto, dedicar uma atenção especial para as atividades dos íons em solução, especialmente para a abordagem dos fenômenos eletroquímicos.

(a) Coeficientes médios de atividade

Se o potencial químico de um cátion univalente M^+ for simbolizado por μ_+ e o de um ânion univalente X^- por μ_-, a energia de Gibbs total dos íons em uma solução eletricamente neutra é igual à soma destas grandezas parciais molares. A energia de Gibbs molar de uma solução *ideal* é

$$G_m^{ideal} = \mu_+^{ideal} + \mu_-^{ideal} \tag{5.68°}$$

Entretanto, para uma solução *real* de M^+ e X^- com molalidades iguais,

$$G_m = \mu_+ + \mu_- = \mu_+^{ideal} + \mu_-^{ideal} + RT \ln \gamma_+ + RT \ln \gamma_- = G_m^{ideal} + RT \ln \gamma_+\gamma_- \tag{5.69}$$

Todos os desvios em relação à idealidade estão contidos no último termo.

Não há nenhum procedimento experimental para separar o produto $\gamma_+\gamma_-$ nas contribuições dos cátions e dos ânions. O melhor que pode ser feito experimentalmente é atribuir a responsabilidade pela não idealidade da solução igualmente às duas espécies de íons. Num eletrólito 1:1, definimos o **coeficiente médio de atividade** como a média geométrica dos coeficientes individuais:

$$\gamma_\pm = (\gamma_+\gamma_-)^{1/2} \tag{5.70}$$

e exprimimos os potenciais químicos dos íons por

$$\mu_+ = \mu_+^{ideal} + RT \ln \gamma_\pm \qquad \mu_- = \mu_-^{ideal} + RT \ln \gamma_\pm \tag{5.71}$$

A soma destes dois potenciais químicos é idêntica à soma da Eq. 5.69, mas agora os afastamentos em relação à idealidade foram partilhados igualmente entre os dois íons.

Um breve comentário

A média geométrica de x^p e y^q é $(x^p y^q)^{1/(p+q)}$. Por exemplo, a média geométrica de x^2 e y^{-3} é $(x^2y^{-3})^{-1}$.

Podemos generalizar esta abordagem para o caso de um composto M_pX_q que se dissolve dando uma solução com p cátions e q ânions por fórmula unitária. A energia de Gibbs molar dos íons é igual à soma das energias de Gibbs parciais molares:

$$G_m = p\mu_+ + q\mu_- = G_m^{ideal} + pRT\ln\gamma_+ + qRT\ln\gamma_- \quad (5.72)$$

Se definirmos o coeficiente médio de atividade de uma forma mais geral por

$$\gamma_\pm = (\gamma_+^p\gamma_-^q)^{1/s} \qquad s = p+q \quad [5.73]$$

Coeficiente médio de atividade

e escrevermos o potencial químico de cada íon como

$$\mu_i = \mu_i^{ideal} + RT\ln\gamma_\pm \quad (5.74)$$

chegamos à mesma expressão da Eq. 5.72 para G_m quando escrevemos $G = p\mu_+ + q\mu_-$. Entretanto, os dois tipos de íons, agora, partilham igualmente a mesma responsabilidade pelo comportamento não ideal.

(b) A lei limite de Debye-Hückel

A intensidade e o longo alcance da interação coulombiana entre os íons significam que esta interação é a principal responsável pelos afastamentos em relação à idealidade das soluções iônicas e domina todas as outras contribuições para o comportamento não ideal. Esta predominância é a base da **teoria de Debye-Hückel** das soluções iônicas, formulada por Peter Debye e Erich Hückel, em 1923. Apresentaremos uma descrição qualitativa da teoria e das suas principais conclusões. O cálculo em si, que é um exemplo interessante de como se pode abordar um problema aparentemente intratável e depois resolvê-lo com apelo à compreensão da física envolvida, é apresentado na *Informação adicional 5.1*.

Íons com cargas opostas atraem-se mutuamente. Assim, é mais provável que se encontrem nas soluções ânions nas vizinhanças de cátions, e vice-versa (Fig. 5.60). A solução iônica, como um todo, é eletricamente neutra, mas nas vizinhanças de um íon há um excesso de contraíons (isto é, de íons com cargas de sinais opostos). Tomando-se a média no tempo, os contraíons encontram-se com maior probabilidade nas vizinhanças dos íons de carga oposta. Esta nuvem de íons promediada sobre o tempo, com simetria esférica em torno do íon central, na qual os contraíons superam os íons de mesma carga que a do íon central, tem uma carga líquida de mesmo valor que a deste íon central, mas de sinal oposto, e é denominada **atmosfera iônica**. A energia, e portanto o potencial químico de qualquer íon central, se reduz em virtude da interação eletrostática do íon com a sua atmosférica iônica. Este abaixamento de energia se traduz como a diferença entre a energia de Gibbs molar G_m e o valor ideal da energia de Gibbs molar G_m^{ideal} do soluto e pode então ser identificado com $RT\ln\gamma_\pm$. A estabilização dos íons pela interação com as suas respectivas atmosferas iônicas é parte da explicação da prática química de usar soluções diluídas, nas quais a estabilização é menos importante, para conseguir a precipitação de íons em soluções de eletrólitos.

Fig. 5.60 A ideia subjacente ao modelo da teoria de Debye-Hückel é a tendência dos ânions de se aglomerarem em torno dos cátions, e dos cátions em torno dos ânions (o círculo mostra uma dessas regiões de aglomeração). Os íons estão em incessante movimento e o diagrama representa um instantâneo de seus movimentos. As soluções para as quais a teoria se aplica são muito menos concentradas do que a mostrada aqui.

O modelo proposto leva a uma expressão em que o coeficiente médio de atividade pode ser calculado em concentrações muito reduzidas. Esta expressão é chamada **lei limite de Debye-Hückel**,

$$\log\gamma_\pm = -|z_+z_-|AI^{1/2} \quad (5.75)$$

Lei limite de Debye-Hückel

em que $A = 0{,}509$ para as soluções aquosas a 25°C e I é a **força iônica**, uma grandeza adimensional da solução dada por

$$I = \tfrac{1}{2}\sum_i z_i^2(b_i/b^\circ) \quad [5.76]$$

Definição de força iônica

Nesta expressão, z_i é o número de carga do íon i (positivo para os cátions, negativo para os ânions) e b_i a sua respectiva molalidade. Como veremos, a força iônica é um parâmetro das soluções iônicas que aparece seguidamente na discussão destas soluções. A soma se estende para todos os íons presentes na solução. Nas soluções que consistem em dois tipos de íons com as molalidades b_+ e b_-,

$$I = \tfrac{1}{2}(b_+z_+^2 + b_-z_-^2)/b^\circ \quad (5.77)$$

A força iônica acentua as cargas dos íons, pois os números de carga aparecem elevados ao quadrado. A Tabela 5.4 resume a relação entre a força iônica e a molalidade em uma forma cômoda de usar.

• Uma breve ilustração

O coeficiente médio de atividade do KCl(aq) 5,0 mmol kg^{-1}, a 25°C, é calculado escrevendo-se

$$I = \tfrac{1}{2}(b_+ + b_-)/b^\ominus = b/b^\ominus$$

no qual b é a molalidade da solução (e $b_+ = b_- = b$). Então, pela Eq. 5.75,

$$\log \gamma_\pm = -0{,}509 \times (5{,}0 \times 10^{-3})^{1/2} = -0{,}036$$

Portanto, $\gamma_\pm = 0{,}92$. O valor experimental é 0,927. •

Exercício proposto 5.10 Calcule a força iônica e o coeficiente médio de atividade do $CaCl_2$(aq) na concentração de 1,00 mmol kg^{-1}, a 25°C. [3,00 mmol kg^{-1}, 0,880]

O nome "lei limite" é aplicado à Eq. 5.75 devido ao fato de que as soluções iônicas de molalidades moderadas podem ter coeficientes de atividade que diferem dos valores dados por essa equação; no limite de molalidades arbitrariamente baixas, $b \to 0$; porém, espera-se que todas as soluções tenham coeficientes de atividades dados por essa equação. Na Tabela 5.5 aparecem alguns valores experimentais dos coeficientes de atividade de sais com diferentes tipos de valência. A Fig. 5.61 mostra os gráficos de alguns valores desses coeficientes contra $I^{1/2}$, e compara com as retas teóricas calculadas da Eq. 5.75. A concordância em molalidades muito baixas (menos do que cerca de 1 mmol kg^{-1}, dependendo do tipo das cargas) é notável e proporciona indício convincente a favor do modelo. Entretanto, os afastamentos em relação às curvas teóricas em molalidades maiores são grandes e mostram que as aproximações só valem em concentrações muito baixas.

Fig. 5.61 Verificação experimental da lei limite de Debye-Hückel. Embora sejam grandes os desvios para forças iônicas moderadas, os coeficientes angulares das retas, que expressam a lei, quando $I \to 0$ têm boa concordância com os valores experimentais. Isto mostra que a lei pode ser usada para a extrapolação de dados em molalidades muito baixas.

(c) Lei de Debye-Hückel estendida

Quando a força iônica da solução é muito elevada para que a lei limite seja válida, o coeficiente de atividade pode ser estimado a partir da **lei de Debye-Hückel estendida**:

$$\log \gamma_\pm = -\frac{A\,|z_+z_-|\,I^{1/2}}{1 + BI^{1/2}} + CI \qquad \text{Lei de Debye-Hückel estendida} \qquad (5.78)$$

em que B e C são constantes adimensionais. Embora B possa ser interpretado como uma medida da distância de aproximação máxima entre os íons, é melhor interpretá-lo (assim como C) como um parâmetro empírico de ajuste. A Fig. 5.62 mostra uma curva traçada desta maneira. É evidente que a Eq. 5.78 reproduz os coeficientes de atividade em um intervalo moderado de soluções diluídas (até cerca de 0,1 mol kg^{-1}), mas que está longe de ser exata nas proximidades de 1 mol kg^{-1}.

As teorias atuais sobre os coeficientes de atividade em soluções de solutos iônicos adotam uma via indireta de análise. Estabelecem um modelo para a dependência entre o coeficiente de atividade do solvente e a concentração do soluto e, depois, com a equação de Gibbs-Duhem (Eq. 5.12) estimam o coeficiente de atividade do soluto. Os resultados são razoavelmente exatos para soluções com molalidades maiores do que cerca de 0,1 mol kg^{-1} e são importantes para a análise de soluções de vários sais, como, por exemplo, da água do mar.

Fig. 5.62 A lei de Debye-Hückel estendida proporciona uma boa concordância com os resultados experimentais sobre uma faixa mais ampla de molalidades do que a lei limite (como mostrado no gráfico desta figura para um eletrólito 1:1), mas falha em molalidades altas.

InterAtividade Considere o gráfico de $\log \gamma_\pm$ contra $I^{1/2}$ com $B = 1{,}50$ e $C = 0$ como uma representação dos dados experimentais para um determinado eletrólito 1:1. Em que faixa de forças iônicas a aplicação da lei limite conduz a um erro no valor do coeficiente de atividade de menos de 10% do valor previsto pela lei estendida?

Tabela 5.4* Força iônica e molalidade, $I = Kb/b^\ominus$

k	X^-	X^{2-}	X^{3-}	X^{4-}
M^+	1	3	6	10
M^{2+}	3	4	15	12
M^{3+}	6	15	9	42
M^{4+}	10	12	42	16

Por exemplo, a força iônica de uma solução de M_2X_3 com a molalidade b, na qual os íons em solução são M^{3+} e X^{2-} é $15b/b^\ominus$.

Tabela 5.5* Coeficientes médios de atividades em água a 298 K

$b/b^\ominus$	KCl	$CaCl_2$
0,001	0,966	0,888
0,01	0,902	0,732
0,1	0,770	0,524
1,0	0,607	0,725

*Outros valores podem ser vistos na *Seção de dados*.

Lista das equações importantes

Propriedade	Equação	Comentário
Potencial químico	$\mu_J = (\partial G/\partial n_J)_{p,T,n'}$	$G = n_A\mu_A + n_B\mu_B$
Equação fundamental da termodinâmica química	$dG = Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \cdots$	
Equação de Gibbs-Duhem	$\sum_J n_J d\mu_J = 0$	
Potencial químico de um gás	$\mu = \mu^{\circ} + RT\ln(p/p^{\circ})$	Gás perfeito
Propriedades termodinâmicas de mistura	$\Delta_{mis}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$	Gases perfeitos e soluções ideais
	$\Delta_{mis}S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$	
	$\Delta_{mis}H = 0$	
Lei de Raoult	$p_A = x_A p^*_A$	Verdadeira para soluções ideais; lei limite quando $x_A \to 1$
Lei de Henry	$p_B = x_B K_B$	Verdadeira para soluções diluídas ideais; lei limite quando $x_B \to 0$
Equação de van't Hoff	$\Pi = [B]RT$	Válida quando $[B] \to 0$
Atividade do solvente	$a_A = p_A/p^*_A$	$a_A \to x_A$ quando $x_A \to 1$
Potencial químico	$\mu_J = \mu^{\circ}_J + RT\ln a_J$	Forma geral para a espécie J
Conversão para o estado-padrão biológico	$\mu^{\oplus}(H^+) = \mu^{\circ}(H^+) - 7RT\ln 10$	
Coeficiente médio de atividade	$\gamma_\pm = (\gamma_+^p\gamma_-^q)^{1/(p+q)}$	
Força iônica	$I = \frac{1}{2}\sum_i z_i^2(b_i/b^{\circ})$	Definição
Lei limite de Debye-Hückel	$\log\gamma_\pm = -\lvert z_+z_-\rvert AI^{1/2}$	Válida quando $I \to 0$
Equação de Margules	$\ln\gamma_J = \xi x_J^2$	Modelo de solução regular
Regra da alavanca	$n_\alpha l_\alpha = n_\beta l_\beta$	

→ Para uma listagem das relações entre as equações principais, veja a Seção de Diagramas da Seção de Informações Gerais.

Informação adicional

Informação adicional 5.1 *A teoria de Debye-Hückel de soluções iônicas*

Imaginemos uma solução em que todos os íons estão nas suas respectivas posições, mas na qual as interações coulombianas sejam nulas. A diferença entre a energia de Gibbs molar de uma solução ideal e a energia de Gibbs molar de uma solução real é igual ao trabalho elétrico, w_e, de carregar o sistema nesta configuração de íons. Então, para um sal M_pX_q, escrevemos

$$w_e = \overbrace{(p\mu_+ + q\mu_-)}^{G_m} - \overbrace{(p\mu_+^{ideal} + q\mu_-^{ideal})}^{G_m^{ideal}} = p(\mu_+ - \mu_+^{ideal}) + q(\mu_- - \mu_-^{ideal}) \quad (5.79)$$

A partir da Eq. 5.71, escrevemos

$$\mu_+ - \mu_+^{ideal} = \mu_- - \mu_-^{ideal} = RT\ln\gamma_\pm$$

Segue-se então que

$$\ln\gamma_\pm = \frac{w_e}{sRT} \qquad s = p + q \quad (5.80)$$

Esta equação nos mostra que devemos encontrar, inicialmente, a distribuição dos íons e depois o trabalho de carregá-los eletricamente nesta distribuição.

O potencial coulombiano a uma distância r de um íon isolado de carga z_ie num meio de permissividade ε é

$$\phi_i = \frac{Z_i}{r} \qquad Z_i = \frac{z_ie}{4\pi\varepsilon} \quad (5.81)$$

A atmosfera iônica faz com que o potencial diminua com a distância mais abruptamente do que exprime esta equação. Este efeito de blindagem é um problema conhecido na eletrostática e é levado em conta substituindo-se o potencial coulombiano por um **potencial coulombiano blindado**, uma expressão do tipo

$$\phi_i = \frac{Z_i}{r}e^{-r/r_D} \quad (5.82)$$

Potencial coulombiano blindado

em que r_D é o **comprimento de Debye**. Quando r_D é grande, o potencial blindado é praticamente igual ao potencial sem blindagem. Quando ele é pequeno, o potencial blindado é muito menor do que o não blindado, mesmo a curtas distâncias (Fig. 5.63).

Para calcular r_D precisamos saber como varia a **densidade de carga**, ρ_i, da atmosfera iônica, a carga de uma pequena região dividida pelo volume da região, com a distância a partir do íon. Para isto, aproveitamos outro resultado da eletrostática, no qual a densidade de carga e o potencial se relacionam pela **equação de Poisson:**

$$\nabla^2\phi = -\frac{\rho}{\varepsilon} \quad (5.83a)$$

Equação de Poisson

em que $\nabla^2 = (\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2)$ é chamado de *laplaciano*. Como estamos considerando somente uma atmosfera iônica esférica, podemos usar uma forma simplificada desta equação, ou seja, com a densidade de carga sendo função apenas da distância até o íon central:

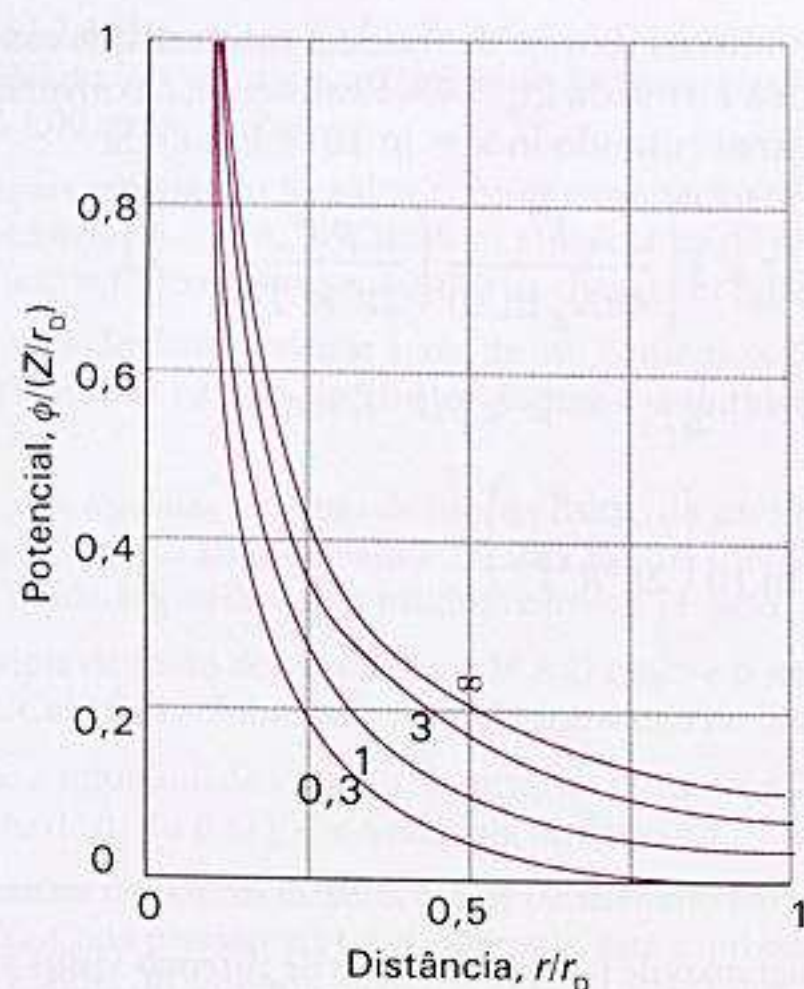



Fig. 5.63 Variação do potencial coulombiano blindado com a distância, para diferentes valores do comprimento de Debye, r_D/a. Quanto menor for o comprimento de Debye, mais rapidamente o potencial cai a zero. Em cada caso, a é uma unidade arbitrária de comprimento.

InterAtividade Escreva uma expressão para a diferença entre os potenciais coulombianos blindado e sem blindagem obtida em r_D. Então, faça o gráfico dessa expressão contra r_D e dê uma interpretação física para a forma do gráfico.

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\phi_i}{dr}\right)=-\frac{\rho_i}{\varepsilon} \quad (5.83b)$$

Substituindo a expressão do potencial blindado, Eq. 5.82, chegamos a

$$r_D^2=-\frac{\varepsilon\phi_i}{\rho_i} \quad (5.84)$$

Para resolver esta equação precisamos relacionar ρ_i e ϕ_i.

Para a próxima etapa, levamos em conta o fato de que a energia de um íon depende da sua distância ao íon central e que podemos usar a distribuição de Boltzmann (veja *Fundamentos F.5a*) para achar a probabilidade de um íon estar a certa distância do íon central. A energia de um íon de carga z_je a uma distância na qual ele sofre a ação do potencial ϕ_i do íon central i em relação à sua energia quando ele está muito afastado no seio da solução é igual ao produto da sua carga pelo potencial:

$$E=z_je\phi_i \quad (5.85)$$

Portanto, de acordo com a distribuição de Boltzmann, a razão entre a molaridade, c_j, dos íons à distância r e a molaridade dos íons no seio da solução, c_j°, na qual a energia é nula, é dada por

$$\frac{c_j}{c_j^\circ}=e^{-E/kT} \quad (5.86)$$

A densidade de carga, ρ_i, à distância r do íon i é igual à molaridade de cada tipo de íon multiplicada pela carga por mol de íons, z_jeN_A. A grandeza eN_A, que é o valor da carga por mol de elétrons, é a constante de Faraday, F = 96,48 kC mol^{-1}. Assim, segue que

$$\rho_i=c_+z_+F+c_-z_-F=c_+^\circ z_+Fe^{-z_+e\phi_i/kT}+c_-^\circ z_-Fe^{-z_-e\phi_i/kT} \quad (5.87)$$

Neste momento, vale a pena simplificar a expressão a fim de eliminar os termos nas exponenciais. Como a energia da interação eletrostática média é pequena diante de kT, podemos usar $e^{-x}=1-x+\frac{1}{2}x^2-\cdots$ e ignorar os termos maiores que x, reescrevendo a Eq. 5.87 na forma

$$\rho_i=c_+^\circ z_+F\left(1-\frac{z_+e\phi_i}{kT}+\cdots\right)+c_-^\circ z_-F\left(1-\frac{z_-e\phi_i}{kT}+\cdots\right)$$

$$=(c_+^\circ z_++c_-^\circ z_-)F-(c_+^\circ z_+^2+c_-^\circ z_-^2)F\frac{e\phi_i}{kT}+\cdots$$

A substituição de e por F/N_A e N_Ak por R resulta na seguinte expressão:

$$\rho_i=(c_+^\circ z_++c_-^\circ z_-)F-(c_+^\circ z_+^2+c_-^\circ z_-^2)\frac{F^2\phi_i}{RT}+\ldots \quad (5.88)$$

O primeiro termo na expansão é nulo, pois a densidade de carga no seio da solução é uniforme e a solução é eletricamente neutra. Admite-se que os termos que não foram escritos, além do segundo, são muito pequenos para terem significado. O único termo restante pode ser expresso em função da força iônica, Eq. 5.76, observando-se que, nas soluções aquosas diluídas que estamos examinando, a molalidade e a molaridade são, aproximadamente, iguais e que $c\approx b\rho$, em que ρ é a massa específica do solvente

$$c_+^\circ z_+^2+c_-^\circ z_-^2\approx(b_+^\circ z_+^2+b_-^\circ z_-^2)\rho=2Ib^\circ\rho \quad (5.89)$$

Com estas aproximações, a Eq. 5.88 fica

$$\rho_i=-\frac{2\rho F^2Ib^\circ\phi_i}{RT} \quad (5.90)$$

Podemos agora resolver a Eq. 5.84 em termos de r_D:

$$r_D=\left(\frac{\varepsilon RT}{2\rho F^2Ib^\circ}\right)^{1/2} \quad \text{Comprimento de Debye} \quad (5.91)$$

Para calcular o coeficiente de atividade precisamos achar o trabalho elétrico de carregamento do íon central imerso na sua atmosfera iônica. Para isto precisamos saber o potencial no íon provocado pela sua atmosfera, ϕ_{atmos}. Este potencial é igual à diferença entre o potencial total, dado pela Eq. 5.82, e o potencial devido ao próprio íon central:

$$\phi_{atmos}=\phi-\phi_{íon\ central}=Z_i\left(\frac{e^{-r/r_D}}{r}-\frac{1}{r}\right) \quad (5.92a)$$

O potencial no íon central (em r = 0) se obtém tomando-se o limite desta expressão quando $r\to0$, e é

$$\phi_{atmos}(0)=-\frac{Z_i}{r_D} \quad (5.92b)$$

Esta expressão nos mostra que o potencial da atmosfera iônica é equivalente ao potencial devido a uma única carga de mesmo módulo que a carga do íon central, mas de sinal oposto, colocada à distância r_D do íon central. Se a carga do íon central fosse Q, e não z_ie, então o potencial devido à sua atmosfera seria

$$\phi_{atmos}(0)=-\frac{Q}{4\pi\varepsilon r_D} \quad (5.92c)$$

O trabalho de adicionar uma carga dQ a uma região onde o potencial elétrico é igual a $\phi_{atmos}(0)$ é

$$dw_e=\phi_{atmos}(0)dQ \quad (5.93)$$

Portanto, o trabalho total, por mol, de carregar completamente os íons é

$$w_e=N_A\int_0^{z_ie}\phi_{atmos}(0)\,dQ=-\frac{N_A}{4\pi\varepsilon r_D}\int_0^{z_ie}Q\,dQ \quad (5.94)$$

$$=-\frac{N_Az_i^2e^2}{8\pi\varepsilon r_D}=-\frac{z_i^2F^2}{8\pi\varepsilon N_Ar_D}$$

em que na última etapa usamos $F=N_Ae$. Segue-se, da Eq. 5.80, que o coeficiente médio de atividade dos íons é

$$\ln\gamma_\pm=\frac{pw_{e,+}+qw_{e,-}}{sRT}=-\frac{(pz_+^2+qz_-^2)F^2}{8\pi\varepsilon sN_ART r_D} \quad (5.95a)$$

Entretanto, devido à neutralidade, $pz_++qz_-=0$; logo,

$$\ln\gamma_\pm=-\frac{|z_+z_-|F^2}{8\pi\varepsilon N_ART r_D} \quad (5.95b)$$

(Para esta etapa, multiplicamos $pz_+ + qz_- = 0$ por p e, separadamente, por q. Somamos as duas expressões e reorganizamos o resultado lembrando que $p + q = s$ e $z_+z_- = -|z_+z_-|$.) A substituição de r_D usando a Eq. 5.91 dá

$$\ln \gamma_\pm = -\frac{|z_+z_-|F^2}{8\pi\varepsilon N_A RT}\left(\frac{2\rho F^2 I b^\ominus}{\varepsilon RT}\right)^{1/2}$$

$$= -|z_+z_-|\left\{\frac{F^3}{4\pi N_A}\left(\frac{\rho b^\ominus}{2\varepsilon^3 R^3 T^3}\right)^{1/2}\right\} I^{1/2} \quad (5.96a)$$

na qual agrupamos os termos de modo a mostrar que esta expressão é parecida com a forma da Eq. 5.75. Realmente, a conversão para logaritmo decimal (usando $\ln x = \ln 10 \times \log x$) dá

$$\log \gamma_\pm = -|z_+z_-|\left\{\frac{F^3}{4\pi N_A \ln 10}\left(\frac{\rho b^\ominus}{2\varepsilon^3 R^3 T^3}\right)^{1/2}\right\} I^{1/2} \quad (5.96b)$$

que é a Eq. 5.75 ($\log \gamma_\pm = -|z_+z_-|AI^{1/2}$), sendo

$$A = \frac{F^3}{4\pi N_A \ln 10}\left(\frac{\rho b^\ominus}{2\varepsilon^3 R^3 T^3}\right)^{1/2} \quad (5.97)$$

Questões teóricas

5.1 Estabeleça e justifique o critério termodinâmico para o equilíbrio solução-vapor.

5.2 Como é possível modificar a lei de Raoult de modo a descrever a pressão de vapor de soluções reais?

5.3 Explique a origem das propriedades coligativas.

5.4 Explique o que é uma solução regular.

5.5 Descreva as características gerais da teoria de Debye-Hückel das soluções eletrolíticas.

5.6 Que fatores determinam o número de pratos teóricos necessários para se obter um grau de separação desejado na destilação fracionada?

5.7 Desenhe diagramas de fase para os tipos de sistemas vistos a seguir. Nomeie as regiões e as interseções nos diagramas, indicando que materiais (possivelmente compostos ou azeótropos) estão presentes e se eles são sólidos, líquidos ou gasosos. (a) Diagrama de temperatura-composição de um sistema sólido-líquido de dois componentes. Forma-se um composto AB cuja fusão é congruente, a solubilidade sólido-sólido é desprezível; (b) diagrama de temperatura-composição de um sistema sólido-líquido de dois componentes. Forma-se um composto AB_2 cuja fusão é incongruente, a solubilidade sólido-sólido é desprezível; (c) diagrama temperatura-composição de um sistema líquido-vapor de dois componentes. Formação de um azeótropo em $x_B = 0,333$, miscibilidade completa.

Exercícios

5.1(a) Os volumes parciais molares da acetona (propanona) e do clorofórmio (triclorometano) em uma solução em que a fração molar do $CHCl_3$ é 0,4693 são, respectivamente, 74,166 cm³ mol⁻¹ e 80,235 cm³ mol⁻¹. Qual o volume de 1,000 kg desta solução?

5.1(b) Os volumes parciais molares de dois líquidos A e B em uma solução em que a fração molar de A é 0,3713 são, respectivamente, 188,2 cm³ mol⁻¹ e 176,14 cm³ mol⁻¹. A massa molar de A é 241,1 g mol⁻¹ e a de B 198,2 g mol⁻¹. Qual o volume de 1,000 kg desta solução?

5.2(a) A 25°C, a massa específica de uma solução a 50% ponderais de etanol em água é 0,914 g cm⁻³. O volume parcial molar da água nesta solução é 17,4 cm³ mol⁻¹. Calcule o volume parcial molar do etanol.

5.2(b) A 20°C, a massa específica de uma solução a 20% ponderais de etanol em água é 968,7 kg m⁻³. O volume parcial molar do etanol na solução é 52,2 cm³ mol⁻¹. Calcule o volume parcial molar da água.

5.3(a) A 300 K, as pressões parciais de vapor do HCl (isto é, as pressões parciais do HCl no vapor) em equilíbrio com o $GeCl_4$ líquido são as seguintes:

x_{HCl}	0,005	0,012	0,019
p_{HCl}/kPa	32,0	76,9	121,8

Mostre que a solução segue a lei de Henry sobre este intervalo de frações molares e calcule a constante da lei de Henry a 300 K.

5.3(b) A 310 K, as pressões parciais do vapor de uma substância B dissolvida num líquido A são as seguintes:

x_B	0,010	0,015	0,020
p_B/kPa	82,0	122,0	166,1

Mostre que a solução segue a lei de Henry sobre este intervalo de frações molares e calcule a constante da lei de Henry a 310 K.

5.4(a) Estime a pressão parcial do vapor do HCl em equilíbrio com sua solução em tetracloreto de germânio de molalidade 0,10 mol kg⁻¹. Os dados necessários estão no Exercício 5.3a.

5.4(b) Com os dados do Exercício 5.3b, estime a pressão parcial do vapor do componente B em equilíbrio com a sua solução em A quando a molalidade de B for 0,25 mol kg⁻¹. A massa molar de A é 74,1 g mol⁻¹.

5.5(a) A pressão de vapor do benzeno, a 60,6°C, é de 53,3 kPa, mas cai a 51,5 kPa quando 19,0 g de um composto orgânico não volátil são dissolvidos em 500 g de benzeno. Calcule a massa molar do composto.

5.5(b) A pressão de vapor do 2-propanol é 50,00 kPa a 338,8°C, mas cai a 49,62 kPa quando se dissolvem, em 250 g de 2-propanol, 8,69 g de um composto orgânico não volátil. Calcule a massa molar do composto.

5.6(a) A adição de 100 g de um composto a 750 g de CCl_4 provocou um abaixamento crioscópico de 10,5 K. Calcule a massa molar do composto.

5.6(b) A adição de 5,00 g de um composto a 250 g de naftaleno provocou um abaixamento crioscópico de 0,780 K. Calcule a massa molar do composto.

5.7(a) A pressão osmótica de uma solução aquosa, a 300 K, é 120 kPa. Calcule o ponto de congelamento da solução.

5.7(b) A pressão osmótica de uma solução aquosa, a 288 K, é 99,0 kPa. Calcule o ponto de congelamento da solução.

5.8(a) Um recipiente de 5,0 dm³ está dividido em dois compartimentos de tamanhos iguais. O da esquerda contém nitrogênio a 1 atm e 25°C; o da direita contém hidrogênio nas mesmas condições de temperatura e pressão. Calcule a entropia de mistura e a energia de Gibbs de mistura no processo que ocorre pela remoção da separação entre os compartimentos. Admita que os gases se comportam como um gás perfeito.

5.8(b) Um recipiente de 250 cm³ está dividido em dois compartimentos de tamanhos iguais. O da esquerda contém argônio, a 100 kPa e 0°C. O da direita contém neônio nas mesmas condições de temperatura e pressão. Calcule a entropia de mistura e a energia de Gibbs de mistura no processo provocado pela remoção da separação entre os compartimentos. Admita que os gases têm comportamento de gás perfeito.

5.9(a) O ar é uma mistura cuja composição foi apresentada no *Exemplo 1.3*. Calcule a entropia de mistura na preparação de uma amostra de ar a partir dos componentes gasosos puros, com o comportamento de gases perfeitos.

5.9(b) Calcule a energia de Gibbs, a entropia e a entalpia na misturação de 1,00 mol de C_6H_{14} (hexano) com 1,00 mol de C_7H_{16} (heptano), a 298 K. Admita que a solução resultante seja ideal.

5.10(a) Que proporções de hexano e heptano se devem misturar (a) em fração molar e (b) em massa para que a entropia de mistura seja um máximo?

5.10(b) Que proporções de benzeno e etilbenzeno se devem misturar (a) em fração molar e (b) em massa para que a entropia de mistura seja um máximo?

5.11(a) Com a lei de Henry e os dados da Tabela 5.1, calcule a solubilidade (em molalidade) do CO_2 em água, a 25°C, quando a sua pressão parcial é (a) 0,10 atm e (b) 1,00 atm.

5.11(b) As frações molares do N_2 e do O_2, no ar atmosférico ao nível do mar, são aproximadamente 0,78 e 0,21. Calcule as molalidades do nitrogênio e do oxigênio na solução formada num vaso aberto, cheio com água, a 25°C.

5.12(a) Uma unidade para gaseificar água, de uso doméstico, proporciona dióxido de carbono sob pressão de 5,0 atm. Estime a molaridade do gás na água gaseificada.

5.12(b) Depois de algumas semanas de uso, a pressão do gás na unidade mencionada no exercício anterior caiu a 2,0 atm. Estime a molaridade do gás na água que a unidade gaseificadora produz com esta pressão.

5.13(a) A entalpia de fusão do antraceno é 28,8 kJ mol^{-1} e o seu ponto de fusão é 217°C. Calcule a solubilidade ideal do antraceno no benzeno, a 25°C.

5.13(b) Estime a solubilidade ideal do chumbo no bismuto, a 280°C, sabendo que o seu ponto de fusão é 327°C e a entalpia de fusão é 5,2 kJ mol^{-1}.

5.14(a) As pressões osmóticas de soluções de poliestireno em tolueno foram medidas a 25°C. Cada pressão, na tabela seguinte, está expressa em termos da altura de uma coluna do solvente de massa específica de 1,004 g cm^{-3}:

c/(g dm^{-3})	2,042	6,613	9,521	12,602
h/cm	0,592	1,910	2,750	3,600

Estime a massa molar do polímero.

5.14(b) A massa molar de uma enzima foi determinada pela medida das pressões osmóticas, a 20°C, de soluções da enzima em água e extrapolação dos dados até a concentração nula. Obtiveram-se os seguintes dados:

c/(mg cm^{-3})	3,221	4,618	5,112	6,722
h/cm	5,746	8,238	9,119	11,990

Calcule a massa molar da enzima.

5.15(a) As substâncias A e B são ambas líquidos voláteis com $p_A^* = 300$ Torr, $p_B^* = 250$ Torr e $K_B = 200$ Torr (as concentrações exprimem-se em frações molares). Quando $x_A = 0,9$, $b_B = 2,22$ mol kg^{-1}, $p_A = 250$ Torr e $p_B = 25$ Torr. Calcule as atividades e os coeficientes de atividade de A e de B. Para A, use as frações molares e a lei de Raoult; para B, as frações molares, e também as molalidades, e a lei de Henry.

5.15(b) A 293 K se tem $p^*(H_2O) = 0,02308$ atm e $p(H_2O) = 0,02239$ atm em uma solução que tem 0,122 kg de um soluto não volátil ($M = 241$ g mol^{-1}) dissolvido em 0,920 kg de água. Calcule a atividade e o coeficiente de atividade da água na solução.

5.16(a) Uma solução diluída de bromo em tetracloreto de carbono comporta-se como uma solução diluída ideal. A pressão de vapor do CCl_4 puro é 33,85 Torr, a 298 K. A constante da lei de Henry quando a concentração de Br_2 é expressa em fração molar é 122,36 Torr. Calcule a pressão de vapor de cada componente, a pressão total e a composição da fase vapor quando a fração molar do Br_2 for 0,050, admitindo que, nesta concentração, a solução se comporta como uma solução diluída ideal.

5.16(b) O benzeno e o tolueno formam soluções quase ideais. O ponto de ebulição do benzeno puro é 80,1°C. Calcule o potencial químico do benzeno em relação ao do benzeno puro quando $x_{benzeno} = 0,30$ no ponto de ebulição. Se o coeficiente de atividade do benzeno nesta solução fosse, na realidade, igual a 0,93 e não igual a 1,00, qual seria a pressão de vapor do benzeno?

5.17(a) A medida das composições das fases líquida e vapor, em equilíbrio, de soluções de acetona (A)/metanol (M) mostrou que, a 57,2°C, sob pressão de 1,00 atm, obtém-se $x_A = 0,400$ quando $y_A = 0,516$. Calcule as atividades e os coeficientes de atividade dos dois componentes desta solução com base na lei de Raoult. As pressões de vapor dos componentes puros, na temperatura mencionada, são: $p_A^* = 105$ kPa e $p_B^* = 73,5$ kPa. (x_A é a fração molar no líquido e y_A a fração molar correspondente no vapor.)

5.17(b) A medida das composições das fases líquida e vapor em equilíbrio, de uma solução binária a 30°C e 1,00 atm, mostrou que $x_A = 0,220$ quando $y_A = 0,314$. Calcule as atividades e os coeficientes de atividade dos dois componentes da solução com base na lei de Raoult. As pressões de vapor dos componentes puros, na temperatura mencionada, são: $p_A^* = 73,0$ kPa e $p_B^* = 92,1$ kPa. (x_A é a fração molar no líquido e y_A a fração molar correspondente no vapor.)

5.18(a) Calcule a força iônica de uma solução que é 0,10 mol kg^{-1} em KCl(aq) e 0,20 mol kg^{-1} em $CuSO_4$(aq).

5.18(b) Calcule a força iônica de uma solução que é 0,040 mol kg^{-1} em $K_3[Fe(CN)_6]$(aq), 0,030 mol kg^{-1} em KCl(aq) e 0,050 mol kg^{-1} em NaBr(aq).

5.19(a) Calcule as massas de (a) $Ca(NO_3)_2$ e, separadamente, de (b) NaCl, quando o sal é adicionado a uma solução de KNO_3(aq) 0,150 mol kg^{-1}, contendo 500 g do solvente, para elevar a força iônica a 0,250.

5.19(b) Calcule as massas de (a) KNO_3 e, separadamente, (b) de $Ba(NO_3)_2$, quando o sal é adicionado a uma solução de KNO_3(aq) 0,110 mol kg^{-1}, contendo 500 g do solvente, para elevar a força iônica a 1,00.

5.20(a) Estime o coeficiente médio de atividade iônica e a atividade de uma solução que é 0,010 mol kg^{-1} no $CaCl_2$(aq) e 0,030 mol kg^{-1} no NaF(aq).

5.20(b) Estime o coeficiente médio de atividade iônica e a atividade de uma solução que é 0,020 mol kg^{-1} no NaCl(aq) e 0,035 mol kg^{-1} no $Ca(NO_3)_2$(aq).

5.21(a) Os coeficientes médios de atividade do HBr em três soluções aquosas diluídas, a 25°C, são 0,930 (a 5,0 mmol kg^{-1}), 0,907 (a 10,0 mmol kg^{-1}) e 0,879 (a 20,0 mmol kg^{-1}). Estime o valor de B na lei de Debye-Hückel generalizada. Faça $C = 0$.

5.21(b) Os coeficientes médios de atividade do KCl em três soluções aquosas diluídas, a 25°C, são 0,927 (a 5,0 mmol kg^{-1}), 0,902 (a 10,0 mmol kg^{-1}) e 0,816 (a 50,0 mmol kg^{-1}). Estime o valor de B na lei de Debye-Hückel generalizada. Faça $C = 0$.

5.22(a) A 90°C, a pressão de vapor do metilbenzeno é 53,3 kPa e a do 1,2-dimetilbenzeno é 20,0 kPa. Qual a composição da solução líquida que entra em ebulição a 90°C sob pressão de 0,50 atm? Qual a composição do vapor formado na ebulição?

5.22(b) A 90°C, a pressão de vapor do 1,2-dimetilbenzeno é 20 kPa e a do 1,3-dimetilbenzeno é 18 kPa. Qual a composição da solução líquida que entra em ebulição a 90°C sob pressão de 19 kPa? Qual a composição do vapor formado na ebulição?

5.23(a) A pressão de vapor de um líquido puro A é 76,7 kPa a 300 K e a de outro líquido B, também puro, é 52,0 kPa. Estes dois compostos formam soluções líquidas ideais e misturas gasosas também ideais. Imaginemos o equilíbrio de uma solução com um vapor no qual a fração molar de A é 0,350. Calcule a pressão total do vapor e a composição da fase líquida.

5.23(b) A pressão de vapor de um líquido puro A é 68,8 kPa a 293 K e a de outro líquido B, também puro, é 82,1 kPa. Estes dois compostos formam soluções líquidas ideais e misturas gasosas também ideais. Imaginemos o equilíbrio de uma solução com um vapor no qual a fração molar de A é 0,612. Calcule a pressão total do vapor e a composição da fase líquida.

5.24(a) O ponto de ebulição de uma solução binária de A e B, com $x_A = 0,6589$, é 88°C. Nesta temperatura, a pressão de vapor de A puro é 127,6 kPa e a de B puro é 50,60 kPa. (a) A solução é ideal? (b) Qual a composição inicial do vapor em equilíbrio com a solução?

5.24(b) O ponto de ebulição de uma solução binária de A e B, com $x_A = 0,4217$, é 96°C. Nesta temperatura, a pressão de vapor de A puro é 110,1 kPa e a de B puro é 75,6 kPa. (a) A solução é ideal? (b) Qual a composição do vapor inicial em equilíbrio com a solução?

5.25(a) O dibromoeteno (DE, $p_{DE}^* = 22,9$ kPa a 358 K) e o dibromopropeno (DP, $p_{DP}^* = 17,1$ kPa a 358 K) formam uma solução praticamente ideal. Se $z_{DE} = 0,60$, qual é (a) a pressão total, p_{total}, quando o sistema está quase todo líquido, e qual é (b) a composição do vapor, quando o sistema ainda está quase todo líquido?

5.25(b) O benzeno e o tolueno formam soluções praticamente ideais. Considere uma solução equimolar de benzeno e tolueno. A 20°C, a pressão de vapor do benzeno puro é 9,9 kPa e a do tolueno puro 2,9 kPa. A solução entra em ebulição pela redução da pressão externa. Calcule (a) a pressão no início da ebulição, (b) a composição de cada componente no vapor e (c) a pressão do vapor quando o líquido residual estiver reduzido a poucas gotas. Admita que a taxa de vaporização seja suficientemente pequena para que a temperatura se mantenha constante em 20°C.

5.26(a) Os seguintes dados de temperatura/composição foram obtidos para soluções de octano (O) e metilbenzeno (M), a 1,0 atm. A fração molar na solução líquida é x e no vapor em equilíbrio é y.

θ/°C	110,9	112,0	114,0	115,8	117,3	119,0	121,1	123,0
x_M	0,908	0,795	0,615	0,527	0,408	0,300	0,203	0,097
y_M	0,923	0,836	0,698	0,624	0,527	0,410	0,297	0,164

O ponto de ebulição do metilbenzeno é 110,6°C e o do octano, 125,6°C. Trace o diagrama da temperatura contra a composição do sistema. Qual a composição do vapor em equilíbrio com a solução líquida que tem (a) $x_M = 0,250$ e (b) $x_O = 0,250$?

5.26(b) Os seguintes dados de temperatura/composição foram obtidos para o equilíbrio líquido-vapor de soluções de dois líquidos A e B a 1,00 atm. A fração molar na solução líquida é x e no vapor em equilíbrio é y.

θ/°C	125	130	135	140	145	150
x_A	0,91	0,65	0,45	0,30	0,18	0,098
y_A	0,99	0,91	0,77	0,61	0,45	0,25

O ponto de ebulição de A é 124°C e o de B é 155°C. Trace o diagrama da temperatura contra a composição do sistema. Qual a composição do vapor em equilíbrio com a solução líquida que tem (a) $x_A = 0{,}50$ e (b) $x_B = 0{,}33$?

5.27(a) O éter metiletílico (A) e a diborana, (B_2H_6), (B) formam um composto que se funde congruentemente a 133 K. O sistema forma dois eutéticos, um com 25% molar de B e a 123 K, e o outro a 90% molar de B e a 104 K. Os pontos de fusão de A puro e de B puro são, respectivamente, 131 K e 110 K. Esboce o diagrama de fases para este sistema. Admita que a solubilidade em fase sólida é desprezível.

5.27(b) Esboce o diagrama de fases do sistema NH_3/N_2H_4 a partir das seguintes informações: não há formação de composto; o NH_3 congela a −78°C e o N_2H_4 a +2°C; há formação de um eutético com a fração molar 0,07 para o N_2H_4 e este eutético se funde com temperatura de −80°C.

5.28(a) A Fig. 5.64 mostra o diagrama de fases de dois líquidos parcialmente solúveis, que podem ser considerados como a água (A) e o 2-metil-1-propanol (B). Descreva o que acontece quando se aquece um sistema com composição $x_B = 0{,}8$. Em cada etapa do aquecimento dê o número de fases presentes, as respectivas composições e as quantidades relativas de fases presentes.

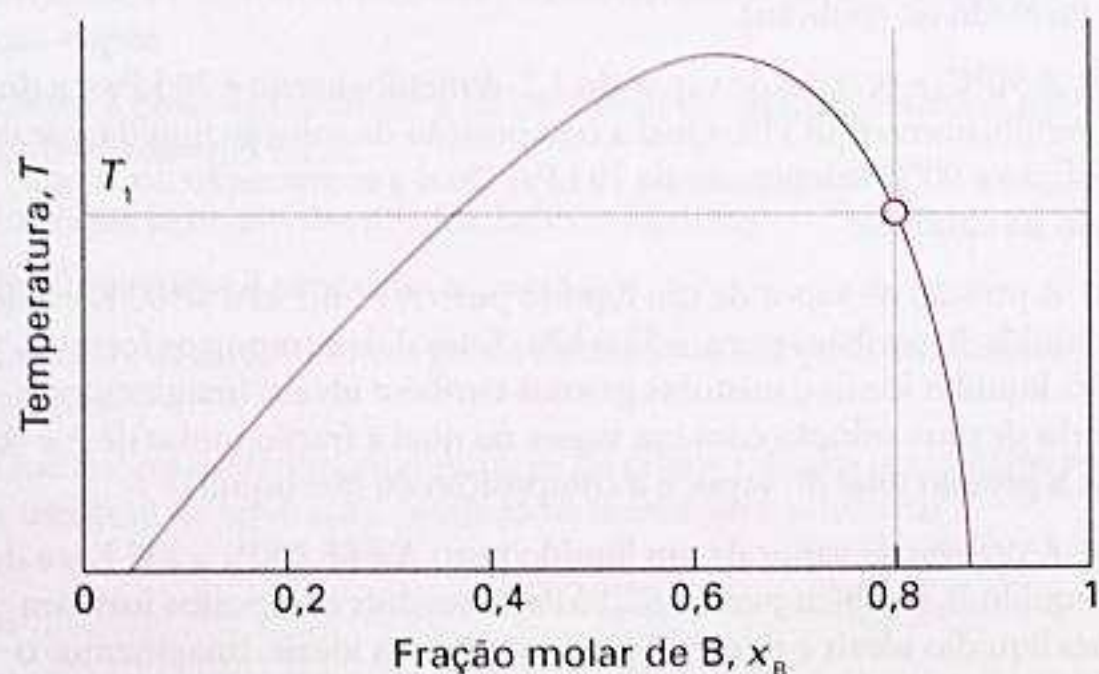



Fig. 5.64

5.28(b) A Fig. 5.65 reproduz o diagrama de fases do sistema prata e estanho. Identifique cada região e descreva o que acontece quando se resfriam os líquidos com as composições *a* e *b* até a temperatura de 200 K.

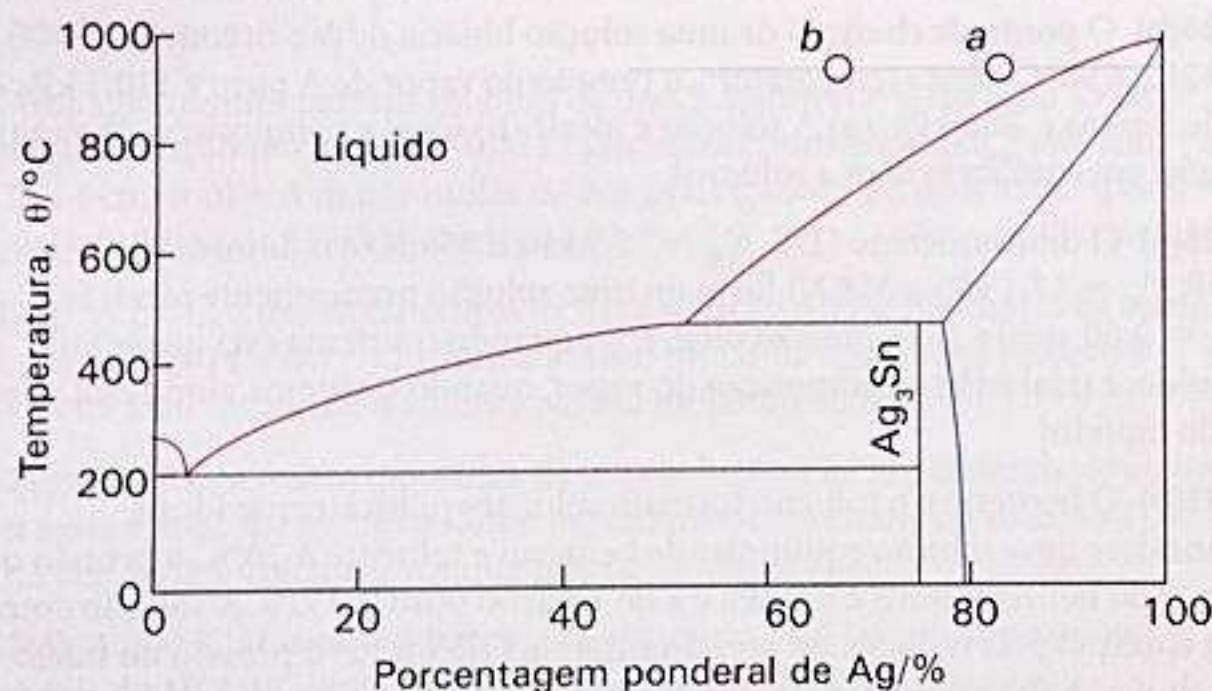



Fig. 5.65

5.29(a) No diagrama de fases da Fig. 5.66, assinale a característica que mostra uma fusão incongruente. Qual a composição do eutético e em que temperatura o eutético se funde?

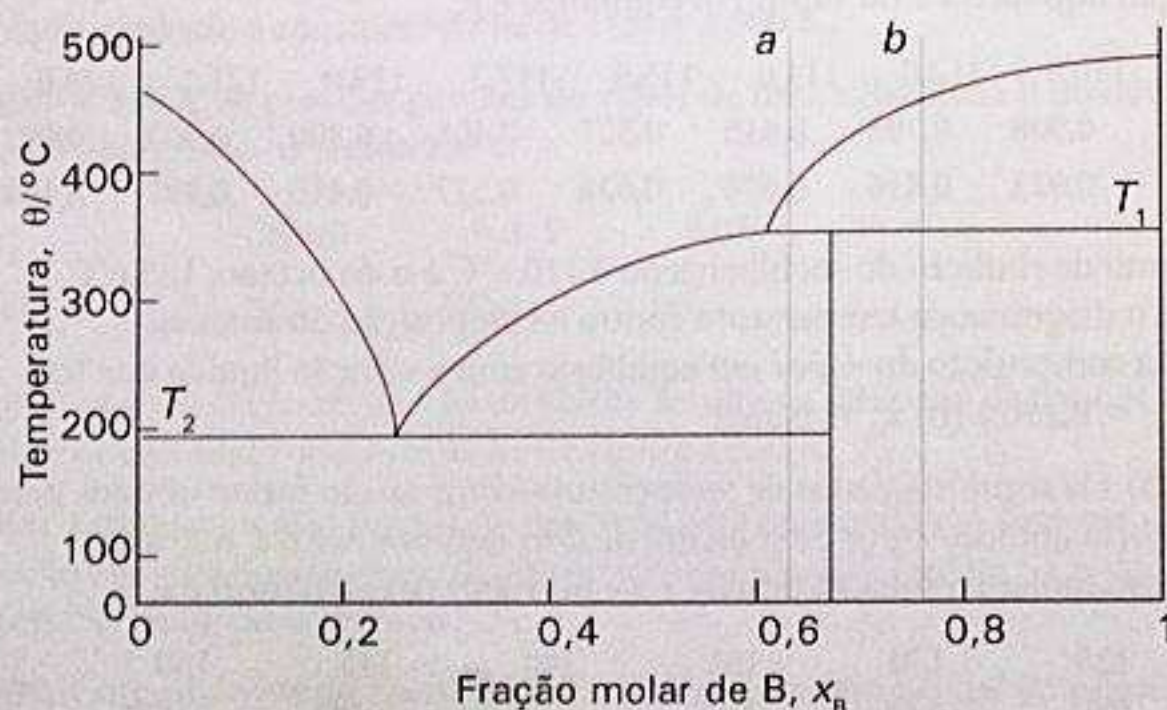



Fig. 5.66

5.29(b) No diagrama de fases da Fig. 5.67, assinale a característica que mostra uma fusão incongruente. Qual a composição do eutético e em que temperatura o eutético se funde?

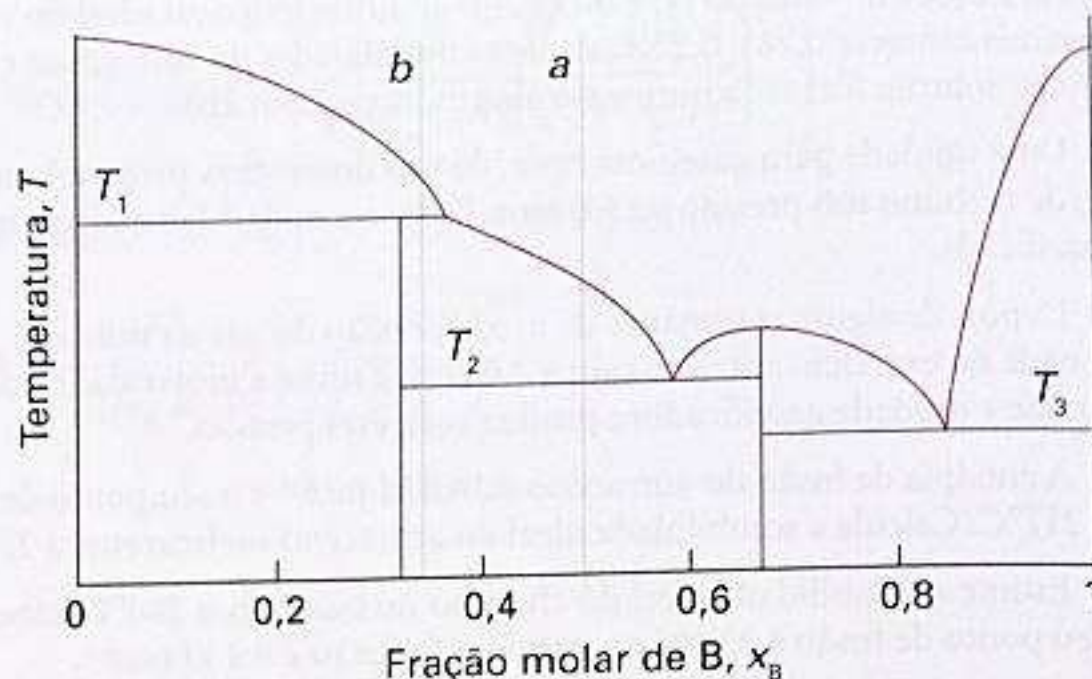



Fig. 5.67

5.30(a) Esboce as curvas de resfriamento para as isopletas *a* e *b* da Fig. 5.66.

5.30(b) Esboce as curvas de resfriamento para as isopletas *a* e *b* da Fig. 5.67.

5.31(a) Com o diagrama de fases da Fig. 5.65, dê (a) a solubilidade da Ag no Sn a 800°C, (b) a solubilidade do Ag_3Sn na Ag a 460°C e (c) a solubilidade do Ag_3Sn na Ag a 300°C.

5.31(b) Com o diagrama de fases da Fig. 5.66, dê (a) a solubilidade de B em A a 390°C e (b) a solubilidade de AB_2 em B a 300°C.

5.32(a) A Fig. 5.68 reproduz o diagrama de fases, levantado experimentalmente, da solução de hexano e heptano, cujo comportamento é quase ideal. (a) Identifique as fases presentes em cada região do diagrama. (b) Estime a pressão de vapor de uma solução que tem 1 mol de cada componente, a 70°C, quando principia a vaporização pela redução da pressão externa. (c) Qual a pressão de vapor da solução, a 70°C, quando o líquido residual está reduzido a poucas gotas? (d) Estime, a partir do diagrama, as frações molares do hexano nas fases líquida e vapor em equilíbrio nas condições da parte b. (e) Quais são as frações molares nas condições da parte c? (f) A 85°C e 760 Torr, quantos mols estão na fase líquida e quantos estão na fase vapor num sistema que tem $z_{\text{heptano}} = 0{,}40$?

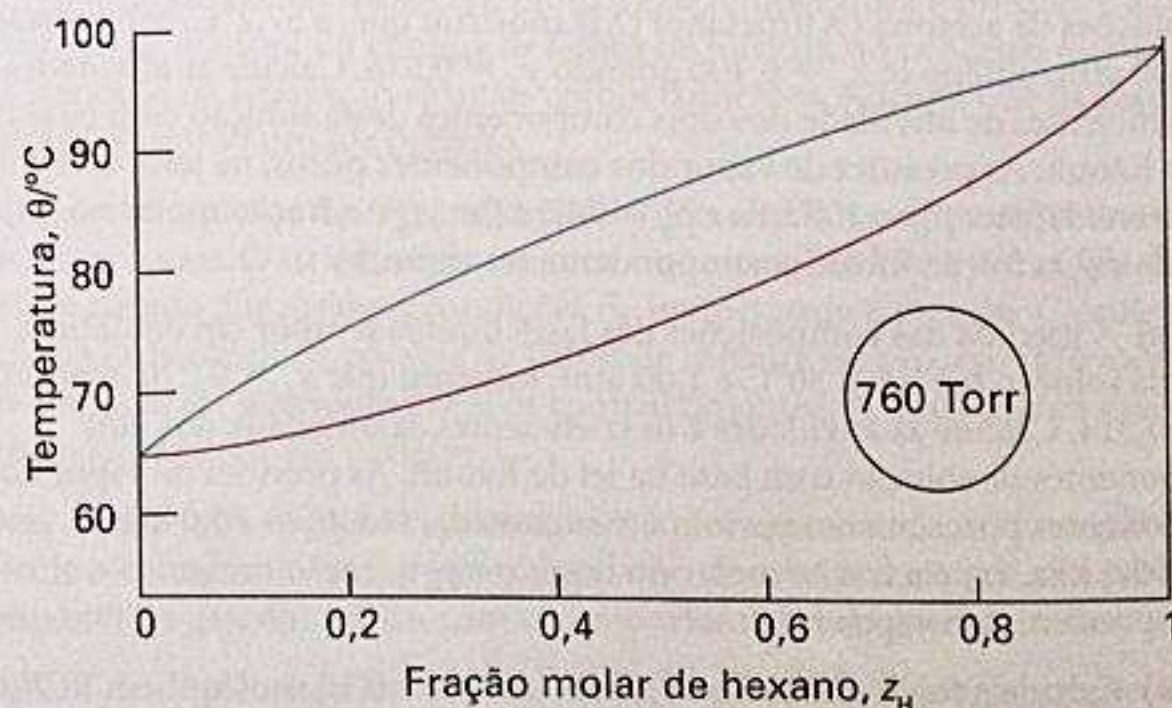
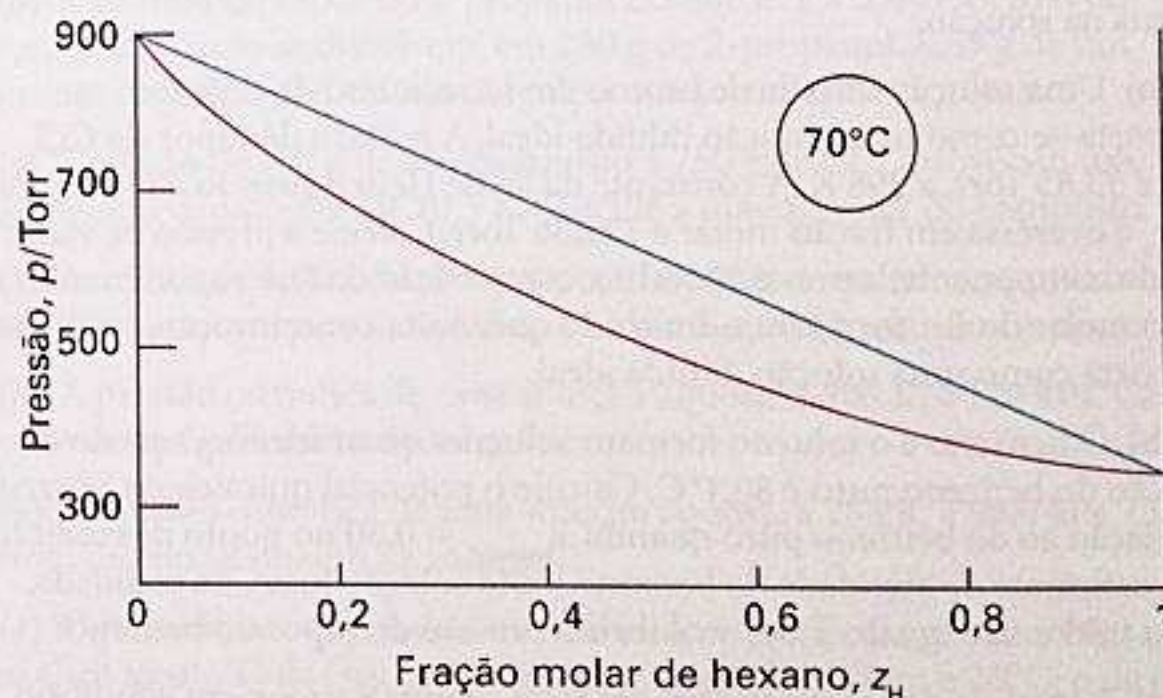



Fig. 5.68

5.32(b) O tetrafluoreto de urânio se funde a 1035°C e o tetrafluoreto de zircônio se funde a 912°C. Os dois sais formam uma série contínua de soluções sólidas, com uma temperatura de fusão mínima de 765°C e composição de

$x(ZrF_4) = 0,77$. A 900°C, a solução líquida de composição $x(ZrF_4) = 0,28$ está em equilíbrio com a solução sólida de composição $x(ZrF_4) = 0,14$. A 850°C, as duas composições são 0,87 e 0,90, respectivamente. Esboce o diagrama de fases deste sistema. Descreva o que ocorre quando um líquido com $x(ZrF_4) = 0,40$ é lentamente resfriado de 900°C para 500°C.

5.33(a) O metano (ponto de fusão a 91 K) e o tetrafluormetano (ponto de fusão a 89 K) não formam solução sólida e, na fase líquida, são apenas parcialmente solúveis. A temperatura crítica superior da mistura líquida é 94 K, com $x(CF_4) = 0,43$. Há um eutético com $x(CF_4) = 0,88$ e temperatura eutética de 84 K. A 86 K, a fase em equilíbrio com a solução líquida rica em tetrafluormetano se transforma, de metano sólido, em solução líquida rica em metano. Nesta temperatura, as duas soluções líquidas que estão em equilíbrio têm as composições $x(CF_4) = 0,10$ e $x(CF_4) = 0,80$. Esboce o diagrama de fases.

5.33(b) Descreva as mudanças de fase que ocorrem quando uma solução líquida de 4,0 mol de B_2H_6 (ponto de fusão a 131 K) e 1,0 mol de CH_3OCH_3 (ponto de fusão a 135 K) é resfriada de 140 K para 90 K. Estas substâncias formam o composto $(CH_3)_2OB_2H_6$, que se funde congruentemente a 133 K. O sistema tem um eutético em $x(B_2H_6) = 0,25$ e a 123 K e outro eutético a $x(B_2H_6) = 0,90$ e a 104 K.

5.34(a) Com as informações do Exercício 5.33a, esquematize as curvas de resfriamento das soluções com $x(CF_4)$ igual a (a) 0,10, (b) 0,30, (c) 0,50, (d) 0,80 e (e) 0,95.

5.34(b) Com as informações do Exercício 5.33b, esquematize as curvas de resfriamento das soluções com $x(B_2H_6)$ igual a (a) 0,10, (b) 0,30, (c) 0,50, (d) 0,80 e (e) 0,95.

5.35(a) O hexano e o perflúor-hexano são parcialmente solúveis abaixo de 22,70°C. A concentração crítica, na temperatura crítica superior, é $x = 0,355$, na qual x é a fração molar do C_6F_{14}. A 22,0°C, as duas soluções em equilíbrio têm as frações molares $x = 0,24$ e $x = 0,48$, respectivamente. A 21,5°C, as frações molares são 0,22 e 0,51. Esboce o diagrama de fases. Descreva as mudanças de fase que ocorrem quando se adiciona perflúor-hexano a uma quantidade fixa de hexano a (a) 23°C e (b) 22°C.

5.35(b) Dois líquidos, A e B, são parcialmente solúveis abaixo de 52,4°C. A concentração crítica, na temperatura crítica superior, é $x = 0,459$, na qual x é a fração molar de A. A 40,0°C, as duas soluções em equilíbrio têm as frações molares $x = 0,22$ e $x = 0,60$, respectivamente. A 42,5°C, as frações molares são 0,24 e 0,48. Esboce o diagrama de fases. Descreva as mudanças de fase que ocorrem quando B é adicionado a uma quantidade fixa de A a (a) 48°C e (b) 52,4°C.

Problemas*

Problemas numéricos

5.1 A tabela vista a seguir dá as frações molares do metilbenzeno (A) nas fases líquida e vapor em equilíbrio com soluções de butanona, a 303,15 K e sob a pressão total p. Admita que o vapor seja um gás perfeito e calcule as pressões parciais dos dois componentes. Faça o gráfico dessas pressões contra as respectivas frações molares na solução líquida e estime as constantes da lei de Henry para cada componente.

x_A	0	0,0898	0,2476	0,3577	0,5194	0,6036
y_A	0	0,0410	0,1154	0,1762	0,2772	0,3393
p/kPa	36,066	34,121	30,900	28,626	25,239	23,402
x_A	0,7188	0,8019	0,9105	1		
y_A	0,4450	0,5435	0,7284	1		
p/kPa	20,6984	18,592	15,496	12,295		

5.2 O volume de uma solução de NaCl em água, a 25°C, medido em diversas molalidades b, ajusta-se à seguinte expressão: $v = 1003 + 16,62x + 1,77x^{3/2} + 0,12x^2$, em que $v = V/\text{cm}^3$, V é o volume de uma solução que tem 1,000 kg de água e $x = b/b^{\circ}$. Calcule o volume parcial molar de cada componente em uma solução de molalidade 0,100 mol kg^{-1}.

5.3 A 18°C, o volume total de uma solução de $MgSO_4$ em 1,000 kg de água ajusta-se à expressão: $v = 1001,21 + 34,69(x - 0,070)^2$, na qual $v = V/\text{cm}^3$ e $x = b/b^{\circ}$. Calcule os volumes parciais molares do sal e do solvente em uma solução de molalidade 0,050 mol kg^{-1}.

5.4 A massa específica de soluções de sulfato de cobre(II) em água, a 20°C, varia com a concentração conforme a tabela a seguir. Determine os volumes parciais molares do $CuSO_4$ nestas concentrações e faça o gráfico correspondente.

$m(CuSO_4)$/g	5	10	15	20
ρ/(g cm^{-3})	1,051	1,107	1,167	1,230

Nesta tabela, $m(CuSO_4)$ é a massa de $CuSO_4$ dissolvida em 100 g de solução.

5.5 Que proporções de etanol e de água devem ser misturadas para se obter 100 cm³ de uma solução contendo 50% em massa de etanol? Que variação de volume é provocada pela adição de 1,00 cm³ de etanol a esta solução? (Use os dados da Fig. 5.1.)

5.6 Fluoreto de potássio é muito solúvel em ácido acético glacial e as soluções têm várias propriedades diferentes das usuais. Em uma tentativa para entender essas propriedades, dados de abaixamento crioscópico foram obtidos a partir da diluição de uma solução de molalidade conhecida [J. Emsley, *J. Chem. Soc. A*, 2702 (1971)]. Os seguintes dados foram obtidos:

b/(mol kg^{-1})	0,015	0,037	0,077	0,295	0,602
ΔT/K	0,115	0,295	0,470	1,381	2,67

Calcule a massa molar aparente do soluto e sugira uma interpretação. Use $\Delta_{fus}H = 11,4$ kJ mol^{-1} e $T_f^* = 290$ K.

5.7 Num estudo das propriedades de uma solução aquosa de $Th(NO_3)_4$ [feito por A. Apelblat, D. Azoulay e A. Sahar, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, *I*, 1618 (1973)], observou-se um abaixamento crioscópico de 0,0703 K para uma solução aquosa de molalidade 9,6 mmol kg^{-1}. Qual é o número aparente de íons por fórmula unitária?

5.8 A tabela seguinte dá as pressões de vapor de soluções de iodoetano (I) e acetato de etila (A), a 50°C. Calcule os coeficientes de atividade dos dois componentes com base (a) na lei de Raoult e (b) na lei de Henry, tomando I como o soluto.

x_I	0	0,0579	0,1095	0,1918	0,2353	0,3718
p_I/kPa	0	3,73	7,03	11,7	14,05	20,72
p_A/kPa	37,38	35,48	33,64	30,85	29,44	25,05
x_I	0,5478	0,6349	0,8253	0,9093	1,0000	
p_I/kPa	28,44	31,88	39,58	43,00	47,12	
p_A/kPa	19,23	16,39	8,88	5,09	0	

5.9 A partir dos dados que são vistos a seguir, faça o gráfico da pressão de vapor para uma mistura de benzeno (B) e ácido acético (A) e trace a curva da pressão de vapor/composição para a mistura a 50°C. Confirme que as leis de Raoult e de Henry são verificadas nas regiões apropriadas. Obtenha as atividades e os coeficientes de atividade dos componentes com base na lei de Raoult e, então, tomando B como soluto, determine a sua atividade e o seu coeficiente de atividade com base na lei de Henry. Finalmente, estime a energia de Gibbs de excesso para a mistura em toda a faixa de composições mostrada pelos dados.

x_A	0,0160	0,0439	0,0835	0,1138	0,1714	
p_A/kPa	0,484	0,967	1,535	1,89	2,45	
p_B/kPa	35,05	34,29	33,28	32,64	30,90	
x_A	0,2973	0,3696	0,5834	0,6604	0,8437	0,9931
p_A/kPa	3,31	3,83	4,84	5,36	6,76	7,29
p_B/kPa	28,16	26,08	20,42	18,01	10,0	0,47

5.10‡ As misturas de ciclo-hexano e diversos alcanos de cadeias longas foram investigadas por Aminabhavi *et al.* [T.M. Aminabhavi, V.B. Patil, M.I. Aralaguppi, J.O. Ortego, and K.C. Hansen, *J. Chem. Eng. Data* **41**, 526 (1996).] Entre os dados publicados Figuram os das massas específicas das soluções de ciclo-hexano e pentadecano em função da fração molar do ciclo-hexano (x_c) a 298,15 K.

x_c	0,6965	0,7988	0,9004
ρ/(g cm^{-3})	0,7661	0,7674	0,7697

Calcule o volume parcial molar de cada componente na solução que tem a fração molar do ciclo-hexano igual a 0,7988.

* Os problemas com o símbolo ‡ foram propostos por Charles Trapp, Carmen Giunta e Marshall Cady.

5.11‡ As soluções de ácido propiônico e de vários outros líquidos orgânicos foram investigadas, a 313,15 K, por Comelli e Francesconi [F. Comelli and R. Francesconi, *J. Chem. Eng. Data* **41**, 101 (1996)]. Segundo a publicação, o volume de excesso na mistura de ácido propiônico e oxana exprime-se por $V^E = x_1x_2\{a_0 + a_1(x_1 - x_2)\}$, em que x_1 é a fração molar do ácido propiônico, x_2 a da oxana, $a_0 = -2{,}4697$ cm³ mol⁻¹ e $a_1 = 0{,}0608$ cm³ mol⁻¹. A massa específica do ácido propiônico, na temperatura da experiência, é 0,97174 g cm⁻³, e a da oxana, 0,86398 g cm⁻³. (a) Obtenha uma expressão do volume parcial molar de cada componente na temperatura mencionada. (b) Calcule o volume parcial molar de cada componente na solução equimolar.

5.12‡ O equilíbrio líquido-vapor do triclorometano e do 1,2-epoxibutano foi estudado a várias temperaturas por Francesconi *et al.* [R. Francesconi, B. Lunelli, and F. Comelli, *J. Chem. Eng. Data* **41**, 310 (1996).] Entre os dados figuram as seguintes medidas das frações molares do triclorometano na fase líquida (x_T) e na fase vapor (y_T), a 298,15 K, em função da pressão.

p/kPa	23,40	21,75	20,25	18,75	18,15	20,25	22,50	26,30
x	0	0,129	0,228	0,353	0,511	0,700	0,810	1
y	0	0,065	0,145	0,285	0,535	0,805	0,915	1

Calcule os coeficientes de atividade dos dois componentes tomando por base a lei de Raoult.

5.13‡ Chen e Lee estudaram o equilíbrio líquido-vapor do ciclo-hexanol com diversos gases em pressões elevadas [J.-T. Chen and M.-J. Lee, *J. Chem. Eng. Data* **41**, 339 (1996)]. Entre os dados publicados Figuram as seguintes medidas das frações molares do ciclo-hexanol na fase vapor (y_{cic}) e na fase líquida (x_{cic}), a 393,15 K, em função da pressão.

p/bar	10,0	20,0	30,0	40,0	60,0	80,0
y_{cic}	0,0267	0,0149	0,0112	0,00947	0,00835	0,00921
x_{cic}	0,9741	0,9464	0,9204	0,892	0,836	0,773

Determine a constante da lei de Henry para o CO_2 em ciclo-hexanol e calcule o coeficiente de atividade do CO_2.

5.14‡ A Eq. 5.37 mostra que a solubilidade é uma função exponencial da temperatura. Os dados na tabela a seguir dão a solubilidade, S, do acetato de cálcio em água, em função da temperatura.

θ/°C	0	20	40	60	80
S/(mol dm⁻³)	36,4	34,9	33,7	32,7	31,7

Determine a qualidade do ajustamento dos dados à exponencial $S = S_0e^{\tau/T}$ e estime os valores de S_0 e τ. Exprima estas constantes em termos das propriedades do soluto.

5.15 A energia de Gibbs de excesso de soluções de metilciclo-hexano (MCH) e tetraidrofurano (THF) a 303,15 K ajusta-se à expressão

$$G^E = RTx(1-x)\{0{,}4857 - 0{,}1077(2x-1) + 0{,}0191(2x-1)^2\}$$

em que x é a fração molar do metilciclo-hexano. Calcule a energia de Gibbs de mistura quando se prepara uma solução de 1,00 mol de MCH em 3,00 mol de THF.

5.16 Os coeficientes médios de atividade do NaCl, a 25°C, em solução aquosa em diferentes concentrações, são apresentados na tabela a seguir. Verifique se seus valores concordam, ou não, com a lei limite de Debye-Hückel e se o ajuste pode ser melhorado com a lei generalizada.

b/(mmol kg⁻¹)	1,0	2,0	5,0	10,0	20,0
$\gamma_\pm$	0,9649	0,9519	0,9275	0,9024	0,8712

5.17‡ O 1-butanol e o clorobenzeno formam um sistema onde existe um azeótropo de mínimo. A fração molar do 1-butanol nas fases líquida (x) e vapor (y), em equilíbrio a 1,00 atm, em diferentes temperaturas, figura na tabela seguinte [H. Artigas, C. Lafuente, P. Cea, F.M. Royo e J.S. Urieta, *J. Chem. Eng. Data* **42**, 132 (1997)]:

T/K	396,57	393,94	391,60	390,15	389,03	388,66	388,57
x	0,1065	0,1700	0,2646	0,3687	0,5017	0,6091	0,7171
y	0,2859	0,3691	0,4505	0,5138	0,5840	0,6409	0,7070

O ponto de ebulição do clorobenzeno puro é a 404,86 K. (a) Com os dados da tabela, construa a parte do diagrama de fases na região rica em clorobenzeno. (b) Estime a temperatura do início da ebulição de uma solução com a fração molar de 0,300 no butanol. (c) Dê as composições e abundâncias relativas das duas fases presentes, a 393,94 K, resultantes do aquecimento de uma solução que inicialmente tinha uma fração molar de 1-butanol igual a 0,300.

5.18‡ A curva da coexistência em equilíbrio da N,N-dimetilacetamida e heptano foi estudada por An *et al.* [X. An, H. Zhao, F. Fuguo e W. Shen, *J. Chem. Thermodynamics* **28**, 1221 (1996).] Na tabela seguinte, aparecem as frações molares da N,N-dimetilacetamida na fase superior (x_1) e na fase inferior (x_2) de uma região de duas fases, em função da temperatura:

T/K	309,820	309,422	309,031	308,006	306,686
x1	0,473	0,400	0,371	0,326	0,293
x2	0,529	0,601	0,625	0,657	0,690
T/K	304,553	301,803	299,097	296,000	294,534
x1	0,255	0,218	0,193	0,168	0,157
x2	0,724	0,758	0,783	0,804	0,814

(a) Esboce o diagrama de fases. (b) Dê as composições e proporções das duas fases que se formam quando se mistura 0,750 mol de N,N-dimetilacetamida com 0,250 mol de heptano, a 296,0 K. A que temperatura esta mistura deve ser aquecida para se obter uma solução límpida monofásica?

5.19‡ Os seguintes dados foram obtidos para as composições de equilíbrio líquido-vapor de misturas de nitrogênio e oxigênio a 100 kPa:

T/K	77,3	78	80	82	84	86	88	90,2
$x(O_2)$	0	10	34	54	70	82	92	100
$y(O_2)$	0	2	11	22	35	52	73	100
$p^*(O_2)$/Torr	154	171	225	294	377	479	601	760

Esboce o diagrama de fases no plano da temperatura contra composição. Determine se as curvas se ajustam ao comportamento ideal calculando, em cada caso, o coeficiente de atividade do O_2.

5.20 O fósforo e o enxofre formam uma série de compostos binários. Os mais conhecidos são o P_4S_3, o P_4S_7 e o P_4S_{10}, todos com fusão congruente. Admitindo que só existam estes três compostos binários dos dois elementos, (a) esboce o diagrama de fases do P e S. Identifique cada região do diagrama pelas substâncias e fases presentes. No eixo das abscissas, lance a x_S e assinale os pontos representativos dos compostos. O ponto de fusão do fósforo puro é 44°C e o do enxofre puro é 119°C. (b) Trace a curva de resfriamento do sistema com $x_S = 0{,}28$. Admita que há um eutético em $x_S = 0{,}2$ e que a solubilidade entre os sólidos seja desprezível.

5.21 A tabela vista a seguir fornece as temperaturas de descontinuidade na inclinação e do patamar das curvas de resfriamento de sistemas binários de dois metais A e B. A partir da tabela, esboce o diagrama de fases compatível com os dados. Identifique, em cada região do diagrama, as fases e substâncias presentes. Dê as fórmulas possíveis dos compostos que se podem formar.

$100x_B$	$\theta_{flexão}$/°C	$\theta_{patamar,1}$/°C	$\theta_{patamar,2}$/°C
0		1100	
10,0	1060	700	
20,0	1000	700	
30,0	940	700	400
40,0	850	700	400
50,0	750	700	400
60,0	670	400	
70,0	550	400	
80,0		400	
90,0	450	400	
100,0		500	

5.22 O diagrama de fases da Fig. 5.69 representa o equilíbrio entre fases sólidas e líquidas de um sistema binário. Identifique as substâncias que existem em cada região e as respectivas fases. Dê o número de espécies químicas e fases presentes nos pontos b, d, e, f, g e k. Esboce as curvas de resfriamento para as composições x_B = 0,16, 0,23, 0,57, 0,67 e 0,84.

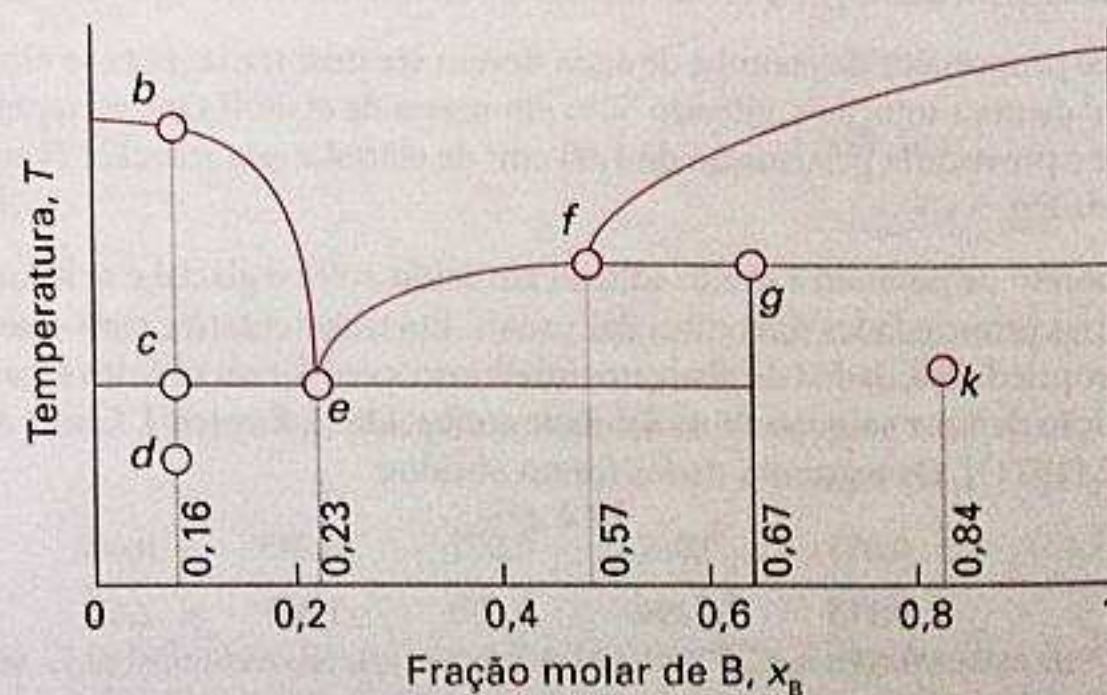



Fig. 5.69

5.23 Esboce o diagrama de fases do sistema Mg/Cu com as seguintes informações: $\theta_f(\text{Mg}) = 648°\text{C}$, $\theta_f(\text{Cu}) = 1085°\text{C}$; formam-se dois compostos intermediários com $\theta_f(\text{MgCu}_2) = 800°\text{C}$ e $\theta_f(\text{Mg}_2\text{Cu}) = 580°\text{C}$; há eutéticos com as seguintes composições em percentagem ponderal de Mg: 10% (690°C), 33% (560°C) e 65% (380°C). Prepara-se uma amostra da liga de Mg e Cu, com 25% ponderais de Mg, num cadinho aquecido a 800°C, em uma atmosfera inerte. Descreva o que se observa se o líquido for lentamente resfriado até a temperatura ambiente. Dê a composição e a abundância relativa das fases presentes em cada etapa e esboce a curva de resfriamento.

5.24‡ A Fig. 5.70 apresenta o gráfico de $\Delta_{\text{mis}}G(x_{\text{Pb}},T)$ para uma mistura de cobre e chumbo. (a) O que o gráfico nos revela sobre a miscibilidade entre o cobre e o chumbo e a espontaneidade da formação de soluções dos dois metais? Qual é a variância (F) a (i) 1500 K, (ii) 1100 K? (b) Suponha que, a 1500 K, a mistura de composição (i) $x_{\text{Pb}} = 0{,}1$, (ii) $x_{\text{Pb}} = 0{,}7$, seja lentamente resfriada até 1100 K. Qual é a composição de equilíbrio da mistura final? Estime a quantidade relativa de cada fase. (c) Qual é a solubilidade do (i) cobre em chumbo a 1500 K, (ii) cobre em chumbo a 1100 K?

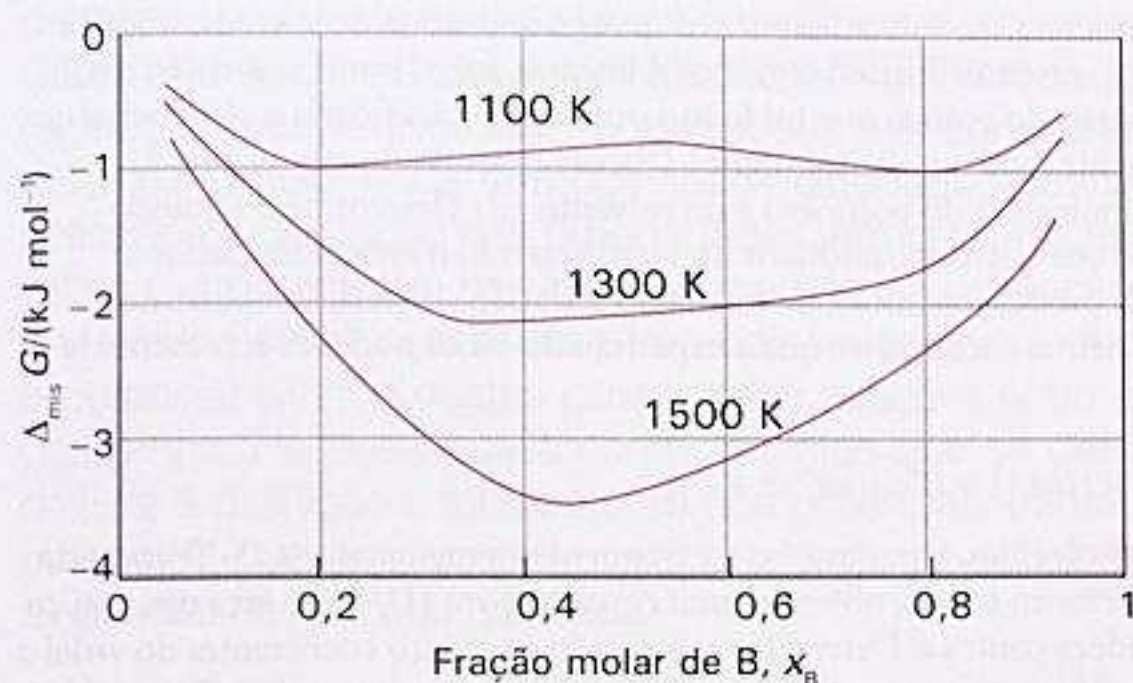



Fig. 5.70

5.25‡ O diagrama de temperatura-composição para o sistema binário Ca/Si é visto na Fig. 5.71. (a) Identifique os eutéticos, os compostos com fusão congruente e os com fusão incongruente. (b) Se um magma com composição de 20% molar em silício, inicialmente a 1500°C, for resfriado até 1000°C, que fases, e suas respectivas composições, estarão em equilíbrio? Estime as quantidades relativas de cada fase. (c) Descreva as fases em equilíbrio que são observadas quando um magma com 80% molar em Si é resfriado até 1030°C. Que fases e quantidades relativas estariam presentes em uma temperatura (i) levemente acima de 1030°C, (ii) levemente abaixo de 1030°C? Faça um gráfico das porcentagens molares de Si(s) e de CaSi_2(s) em função da porcentagem molar do magma que se solidifica a 1030°C.

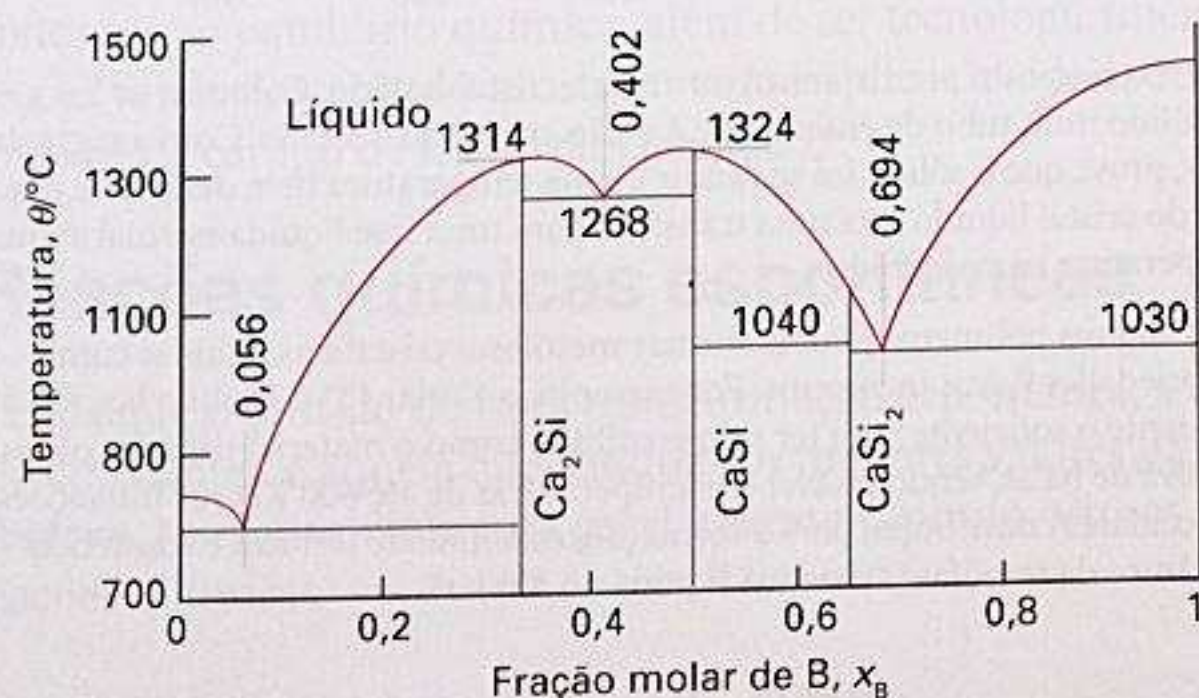



Fig. 5.71

5.26 O cloreto de ferro (II) (ponto de fusão 677°C) e o cloreto de potássio (ponto de fusão 776°C) formam os compostos KFeCl_3 e K_2FeCl_4 a temperaturas elevadas. O KFeCl_3 se funde congruentemente a 399°C e o K_2FeCl_4 incongruentemente a 380°C. Formam-se eutéticos com as seguintes composições (com x sendo a fração molar de FeCl_2 e com a temperatura eutética sendo dada entre parênteses): a $x = 0{,}38$ (fundindo -se a 351°C) e a $x = 0{,}54$ (fundindo-se a 393°C), em que x é a fração molar de FeCl_2. A curva de solubilidade do KCl encontra a curva do K_2FeCl_4 em $x = 0{,}34$. Esboce o diagrama de fases. Dê as fases em equilíbrio quando se resfria uma mistura com a composição $x = 0{,}36$, de 400°C até 300°C.

Problemas teóricos

5.27 A energia de Gibbs de excesso, em uma certa mistura binária, é dada por $gRTx(1-x)$, na qual g é uma constante e x a fração molar do soluto A. Encontre uma expressão do potencial químico de A na mistura e faça o gráfico da sua variação com a composição.

5.28 A partir da equação de Gibbs-Duhem, obtenha a equação de Gibbs-Duhem-Margules

$$\left(\frac{\partial \ln f_A}{\partial \ln x_A}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial \ln f_B}{\partial \ln x_B}\right)_{p,T}$$

na qual f é a fugacidade. Use a relação para mostrar que, quando as fugacidades são substituídas pelas pressões, se a lei de Raoult se aplica a um dos componentes da mistura, então a lei de Henry se aplica ao outro componente.

5.29 Use a equação de Gibbs-Duhem para mostrar que o volume parcial molar (ou qualquer grandeza parcial molar) de um componente B pode ser calculado a partir do volume parcial molar (ou outra grandeza parcial molar) do componente A, se este for conhecido em função da composição. Isto é feito provando-se que

$$V_B = V_B^* - \int_{V_A^*}^{V_A} \frac{x_A}{1-x_A}\, dV_A$$

Use os seguintes dados (válidos para 298 K) para estimar graficamente a integral e encontrar o volume parcial molar da acetona em $x = 0{,}500$.

$x(\text{CHCl}_3)$	0	0,194	0,385	0,559	0,788	0,889	1,000
$V\text{m}/(\text{cm}^3\ \text{mol}^{-1})$	73,99	75,29	76,50	77,55	79,08	79,82	80,67

5.30 Use a equação de Gibbs-Helmholtz para achar uma expressão para d ln x_A em função de dT. Integre então d ln x_A de $x_A = 0$ até um valor qualquer. Integre então o segundo membro da equação entre a temperatura de transição do líquido puro A até a mesma temperatura na solução. Mostre que, se a entalpia da transição for constante, obtêm-se as Eqs. 5.31 e 5.34.

5.31 O *coeficiente osmótico* ϕ define-se como $\phi = -(x_A/x_B)\ln a_A$. Fazendo $r = x_B/x_A$ e usando a equação de Gibbs-Duhem, mostre que se pode calcular a atividade de B a partir da atividade de A, conhecida em função da composição, mediante a fórmula

$$\ln\left(\frac{a_B}{r}\right) = \phi - \phi(0) + \int_0^r \left(\frac{\phi - 1}{r}\right) dr$$

5.32 Mostre que a pressão osmótica de uma solução real é dada por $\Pi V = -RT \ln a_A$. A partir desta fórmula, mostre que, se a concentração da solução for baixa, esta expressão toma a forma $\Pi V = \phi RT[\text{B}]$ e então que o coeficiente osmótico, ϕ (definido no Problema 5.31), pode ser determinado por osmometria.

5.33 Mostre que o abaixamento crioscópico de uma solução real com um solvente de massa molar M e atividade a_A obedece à equação

$$\frac{d \ln a_A}{d(\Delta T)} = -\frac{M}{K_f}$$

e use a equação de Gibbs-Duhem para mostrar que

$$\frac{d \ln a_B}{d(\Delta T)} = -\frac{1}{b_B K_f}$$

em que a_B é a atividade do soluto e b_B a sua molalidade. Use a lei limite de Debye-Hückel para mostrar que o coeficiente osmótico (ϕ, Problema 5.31) é dado por $\phi = 1 - \frac{1}{3}A'I$, com $A' = 2{,}303A$ e $I = b/b^\circ$.

Aplicações à biologia e ciência dos materiais

5.34 A hemoglobina, o pigmento vermelho do sangue responsável pelo transporte do oxigênio, liga-se a cerca de 1,34 cm³ de oxigênio por grama. O sangue normal tem uma concentração de hemoglobina de 150 g dm⁻³. A hemoglobina nos pulmões está 97% saturada com oxigênio, mas nos capilares a saturação é de somente 75%. Que volume de oxigênio é perdido por 100 cm³ de sangue quando flui dos pulmões para os capilares?

5.35 Para o cálculo da solubilidade c de um gás em um solvente, é quase sempre conveniente usar a expressão $c = Kp$, na qual K é a constante da lei de Henry. Respirar ar a alta pressão, como no mergulho submarino, faz com que aumente a concentração de nitrogênio dissolvido. A constante da lei de Henry para a solubilidade do nitrogênio é 0,18 μg/(g de H_2O atm). Qual é a massa de nitrogênio dissolvida em 100 g de água saturada com ar a 4,0 atm e a 20°C? Compare a sua resposta com a obtida para 100 g de água saturada com ar a

1,0 atm. (O ar é uma mistura com 78,08% molar em nitrogênio.) Se o nitrogênio é quatro vezes mais solúvel em tecidos gordurosos que em água, qual é o aumento na concentração de nitrogênio num tecido gorduroso quando a pressão muda de 1 atm para 4 atm?

5.36 Vimos no *Impacto I5.1* que a diálise pode ser usada para estudar a ligação de moléculas pequenas a macromoléculas, tais como um inibidor a uma enzima, um antibiótico ao DNA, e qualquer outro exemplo de cooperação ou inibição por moléculas pequenas ligadas a moléculas grandes. Para ver como isso é possível, suponhamos que, dentro de uma bolsa de diálise, a concentração molar da macromolécula M é [M] e a concentração total de moléculas pequenas A no compartimento contendo a macromolécula é $[A]_{int}$. Essa concentração total é dada pela soma das concentrações de A livre, e de A ligada, simbolizadas, respectivamente, por $[A]_{livre}$ e $[A]_{ligada}$. No equilíbrio, $\mu_{A,livre} = \mu_{A,ext}$, o que implica que $[A]_{livre} = [A]_{ext}$, desde que o coeficiente de atividade de A seja o mesmo em ambas as soluções. Portanto, pela medição da concentração de A na solução exterior à bolsa, é possível encontrar a concentração de A livre na solução de macromoléculas, e da diferença $[A]_{int} - [A]_{livre}$, que é igual $[A]_{int} - [A]_{ext}$, a concentração de A ligada. Vamos explorar agora as consequências quantitativas do arranjo experimental que acabamos de descrever. (a) O número de moléculas de A que, em média, estão ligadas a macromoléculas M, ν, é a razão

$$\nu = \frac{[A]_{ligada}}{[M]} = \frac{[A]_{int} - [A]_{ext}}{[M]}$$

As moléculas de A, ligadas e livres, estão em equilíbrio, $M + A \rightleftharpoons MA$. Desta forma, as duas concentrações estão relacionadas por uma constante de equilíbrio de ligação K, dada por

$$K = \frac{[MA]}{[M]_{livre}[A]_{livre}}$$

Mostre que

$$K = \frac{\nu}{(1-\nu)[A]_{ext}}$$

(b) Considerando-se que existam N sítios de ligação *idênticos* e *independentes* em cada macromolécula, cada macromolécula comporta-se como N macromoléculas menores, com o mesmo valor de K para cada sítio. O número médio de moléculas de A por sítio é ν/N. Mostre que, neste caso, obtemos a *equação de Scatchard*

$$\frac{\nu}{[A]_{ext}} = KN - K\nu$$

(c) Para aplicar a equação de Scatchard, considere a ligação do brometo de etídio (BE) ao DNA por um processo denominado *intercalação*, pelo qual o cátion etídio aromático se aloja entre dois pares de base adjacentes do DNA. Um experimento de diálise em equilíbrio foi usado para estudar a ligação do brometo de etídio (BE) a um pequeno pedaço de DNA. Uma solução aquosa 1,00 μmol dm^{-3} de uma amostra de DNA sofreu um processo de diálise contra um excesso de BE. Os seguintes dados foram obtidos para a concentração total de BE:

[BE]/(μmol dm^{-3})					
Lado sem DNA	0,042	0,092	0,204	0,526	1,150
Lado com DNA	0,292	0,590	1,204	2,531	4,150

Com estes dados, faça um gráfico de Scatchard a constante de equilíbrio intrínseco, K, e o número total de sítios por molécula de DNA. O modelo dos sítios idênticos e independentes para a ligação é aplicável neste caso?

5.37 A forma da equação de Scatchard dada no Problema 5.36 se aplica somente quando a macromolécula tem sítios de ligação independentes e equivalentes. Para sítios de ligação independentes e não equivalentes, a equação de Scatchard é

$$\frac{\nu}{[A]_{ext}} = \sum_i \frac{N_i K_i}{1 + K_i[A]_{ext}}$$

Faça um gráfico de $\nu/[A]_{ext}$ para os seguintes casos: (a) Existem quatro sítios independentes sobre uma molécula de enzima e a constante de ligação intrínseca é $K = 1{,}0 \times 10^7$. (b) Há um total de seis sítios por polímero. Quatro dos sítios são idênticos e têm uma constante de ligação intrínseca de $1{,}0 \times 10^5$. As constantes de ligação para os outros dois sítios são $2{,}0 \times 10^6$.

5.38 A adição de uma pequena quantidade de sal, como, por exemplo, de $(NH_4)_2SO_4$, a uma solução contendo uma proteína carregada aumenta a solubilidade da proteína na água. Este comportamento é chamado de *efeito de salting-in*. Entretanto, a adição de grandes quantidades de sal diminui a solubilidade da proteína de tal modo que a proteína precipita na solução. Este comportamento é chamado de *efeito de salting-out* e é muito usado pelos bioquímicos para isolar e purificar proteínas. Considere o equilíbrio $PX_\nu(s) \rightleftharpoons P^{\nu+}(aq) + \nu X^-(aq)$, no qual $P^{\nu+}$ é uma proteína policatiônica de carga $+\nu$, e X^- é seu contraíon. Use o princípio de Le Chatelier e os princípios físicos por trás da teoria de Debye-Hückel para dar uma interpretação molecular para os efeitos de *salting-in* e de *salting-out*.

5.39‡ Pesquisadores que trabalham com polímeros, frequentemente registram os seus dados em unidades estranhas. Por exemplo, na determinação de massas molares de polímeros por osmometria, as pressões osmóticas são frequentemente registradas em gramas por centímetro quadrado (g cm^{-2}) e as concentrações em gramas por centímetro cúbico (g cm^{-3}). (a) Com estas unidades, quais seriam as unidades de R na equação de van't Hoff? (b) Os dados da tabela a seguir, da pressão osmótica do poli-isobuteno em clorobenzeno, a 25°C, em função da concentração, foram adaptados de J. Leonard e H. Daoust [*J. Polymer Sci.* 57, 53 (1962)]. A partir destes dados, determine a massa molar do poli-isobuteno fazendo o gráfico de Π/c contra c. (c) Solventes teta são solventes para os quais o segundo coeficiente osmótico é zero; para solventes "ruins", o gráfico é linear e, para "bons" solventes, é não linear. A partir do gráfico que foi feito, como você classificaria o clorobenzeno como solvente para o poli-isobuteno? Discuta o resultado em termos da estrutura molecular do polímero e do solvente. (d) Determine o segundo e o terceiro coeficientes osmóticos do virial fazendo o ajuste dos dados à equação da pressão osmótica na forma do virial. (e) Experimentalmente, frequentemente, encontra-se que a expansão do virial pode ser representada como

$$\Pi/c = RT/M\,(1 + B'c + gB'^2c^2 + \cdots)$$

e, em bons solventes, o parâmetro g é frequentemente igual a 0,25. Truncando a série no terceiro termo, obtenha uma equação para $(\Pi/c)^{1/2}$ e faça um gráfico desta grandeza contra c. Determine o segundo e terceiro coeficientes do virial a partir do gráfico e compare os valores com os do primeiro gráfico. Este gráfico confirma o valor que foi admitido para g?

$10^{-2}(\Pi/c)/(\text{g cm}^{-2}/\text{g cm}^{-3})$	2,6	2,9	3,6	4,3	6,0	12,0
$c/(\text{g cm}^{-3})$	0,0050	0,010	0,020	0,033	0,057	0,10
$10^{-2}(\Pi/c)/(\text{g cm}^{-2}/\text{g cm}^{-3})$	19,0	31,0	38,0	52	63	
$c/(\text{g cm}^{-3})$	0,145	0,195	0,245	0,27	0,29	

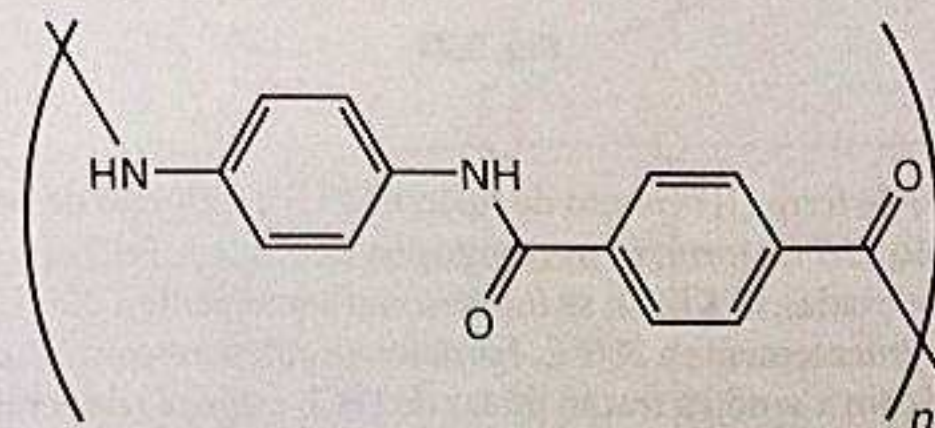
5.40‡ Os dados da tabela a seguir mostram a pressão osmótica do policloropreno ($\rho = 1{,}25$ g cm^{-3}) em tolueno ($\rho = 0{,}858$ g cm^{-3}) a 30°C. Estes dados foram obtidos por K. Sato, F.R. Eirich e J.E. Mark [*J. Polymer Sci., Polym. Phys.* 14, 619 (1976)]. Determine a massa molar do policloropreno e seu segundo coeficiente osmótico do virial.

$c/(\text{mg cm}^{-3})$	1,33	2,10	4,52	7,18	9,87
$\Pi/(\text{N m}^{-2})$	30	51	132	246	390

5.41 O composto *p*-azoxianisol forma um cristal líquido. Colocam-se 5,0 g do sólido num tubo de ensaio, que é então evacuado e selado. Com a regra das fases, prove que o sólido irá se fundir a uma temperatura bem definida e que a fase do cristal líquido terá uma transição para uma fase líquida normal a uma temperatura bem definida.

5.42 Alguns polímeros podem formar mesófases cristalinas líquidas com propriedades físicas incomuns. Por exemplo, o Kevlar (**3**) cristalino líquido é resistente o suficiente para ter sido escolhido como o material para os coletes a prova de balas, sendo estável em temperaturas de até 600 K. Que interações moleculares contribuem para a formação, estabilidade térmica e resistência mecânica da mesófase cristalina líquida no Kevlar?

HN NH O O n

3

Equilíbrio químico

6

Este capítulo desenvolve o conceito de potencial químico e mostra como ele é usado para explicar a composição das reações químicas no equilíbrio. A composição no equilíbrio corresponde ao mínimo da energia de Gibbs em função do avanço da reação, e a determinação deste mínimo leva à relação entre a constante de equilíbrio e a energia de Gibbs padrão de reação. A formulação termodinâmica do equilíbrio permite estabelecer os efeitos quantitativos das modificações nas condições em que ocorre a reação. Os mesmos princípios da termodinâmica estudados nos capítulos anteriores podem ser aplicados à descrição das propriedades termodinâmicas das reações que ocorrem nas pilhas eletroquímicas, nas quais, à medida que a reação avança, circulam elétrons por um circuito externo. A análise termodinâmica leva à dedução de uma expressão para o potencial elétrico destas pilhas e das relações entre este potencial e a composição das pilhas. Há duas questões importantes que se desenvolvem neste assunto. Uma delas é a definição e tabelamento dos potenciais-padrão. A outra é a utilização destes potenciais-padrão para prever as constantes de equilíbrio e outras propriedades termodinâmicas de reações químicas.

As reações químicas tendem a avançar para um estado de equilíbrio dinâmico, no qual reagentes e produtos estão presentes e no qual eles não mostram mais tendência a sofrerem modificações líquidas. Em alguns casos, a concentração dos produtos no sistema reacional em equilíbrio é tão maior do que a concentração dos reagentes residuais que, para todos os fins práticos, a reação está "completa". Em outros casos, muitos dos quais importantes, a mistura em equilíbrio tem concentrações significativas de reagentes e de produtos. Neste capítulo, veremos como a termodinâmica propicia a determinação da composição da mistura reacional em equilíbrio, em quaisquer condições, e como interpretar os processos moleculares subjacentes.

Como muitas reações envolvem a transferência de elétrons, elas podem ser estudadas (e utilizadas) deixando-se que elas ocorram em uma pilha eletroquímica. A eletroquímica é, em parte, uma aplicação importante dos conceitos termodinâmicos aplicados ao equilíbrio químico, além de ser tecnologicamente muito importante. As seções finais do capítulo mostram como aplicar as ideias relativas ao equilíbrio químico neste campo de importância vital.

Reações químicas espontâneas

Vimos que o sentido de uma transformação espontânea, a uma temperatura e pressão constantes, é aquele que conduz aos menores valores da energia de Gibbs, *G*. Esta observação é absolutamente geral e, neste capítulo, vamos aplicá-la à discussão das reações químicas.

6.1 O mínimo da energia de Gibbs

Pontos fundamentais (a) A energia de Gibbs de reação é o coeficiente angular do gráfico da energia de Gibbs contra o grau de avanço da reação. (b) As reações são endergônicas ou exergônicas.

A composição de uma mistura reacional no equilíbrio fica determinada pelo cálculo da energia de Gibbs da mistura reacional e pela identificação da composição que corresponde ao mínimo de *G*. Aqui, iremos proceder em duas etapas: inicialmente vamos considerar um equilíbrio muito simples, e depois vamos generalizá-lo.

(a) A energia de Gibbs de reação

Começamos considerando o equilíbrio químico A $\rightleftharpoons$ B. Embora esta reação pareça trivial, existem muitos exemplos dela, como é o caso da isomerização do pentano a 2-metilbutano, ou da conversão da L-alanina a D-alanina. Imaginemos que um número infinitesimal de mols de A, $d\xi$, se transforme em B. A variação do número de mols de A é $dn_A = -d\xi$ e a do número de mols de B é $dn_B = +d\xi$. A grandeza ξ (csi) é denominada **avanço da reação** (ou **extensão da reação**). Esta variável tem as dimensões de número de mols e se exprime em mols. Quando o avanço da reação varia de uma quantidade finita $\Delta\xi$, o número de mols de A presentes varia de $n_{A,0}$ para $n_{A,0} - \Delta\xi$, e o número de mols de B passa de $n_{B,0}$ para $n_{B,0} + \Delta\xi$.

• Uma breve ilustração

Se inicialmente 2,0 mol de A estiverem presentes e a reação avançar até que $\Delta\xi = 1{,}5$ mol, o número de mols de A restante será 0,5 mol. A quantidade formada de B será de 1,5 mol •

A **energia de Gibbs de reação,** $\Delta_r G$, é definida como o coeficiente angular no gráfico da energia de Gibbs contra o avanço da reação:

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} \qquad \text{Definição da energia de Gibbs de reação} \qquad (6.1)$$

Embora o símbolo Δ normalmente signifique uma *diferença* entre valores, aqui, nesta definição, Δ_r simboliza uma *derivada* de G em relação a ξ. Porém, para verificar que há uma relação muito próxima com o uso normal do símbolo, imaginemos que a reação avança de $d\xi$. A variação correspondente da energia de Gibbs é

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = -\mu_A d\xi + \mu_B d\xi = (\mu_B - \mu_A)d\xi$$

Esta equação pode ser reescrita como

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \mu_B - \mu_A$$

Isto é,

$$\Delta_r G = \mu_B - \mu_A \qquad (6.2)$$

Vemos que $\Delta_r G$ pode ser interpretada como a diferença entre os potenciais químicos (as energias de Gibbs parciais molares) dos produtos e dos reagentes *na composição da mistura reacional.*

Como os potenciais químicos variam com a composição, o coeficiente angular da curva da energia de Gibbs contra o grau de avanço se altera quando a reação avança. A direção espontânea da reação é a diminuição de G (ou seja, a inclinação decrescente da curva de G contra ξ). Assim, vemos, a partir da Eq. 6.2, que a reação A $\rightarrow$ B é espontânea quando $\mu_A > \mu_B$, enquanto a reação inversa é espontânea quando $\mu_B > \mu_A$. O coeficiente angular é nulo e a reação não é espontânea em nenhum dos dois sentidos quando

$$\Delta_r G = 0 \qquad \text{Condição de equilíbrio} \qquad (6.3)$$

Esta condição ocorre quando $\mu_B = \mu_A$ (Fig. 6.1). Segue-se então que, se podemos determinar a composição da mistura reacional que assegura a igualdade $\mu_B = \mu_A$, então podemos determinar a composição da mistura reacional no equilíbrio. Observe que o potencial químico está traduzindo agora o que o seu nome sugere: ele representa o potencial para a transformação química, e o equilíbrio é atingido quando os potenciais são iguais.

Energia de Gibbs, G — Avanço da reação, ξ — $\Delta_r G < 0$ — $\Delta_r G > 0$ — $\Delta_r G = 0$

Fig. 6.1 À medida que a reação avança (o que corresponde ao movimento da esquerda para a direita, sobre o eixo horizontal), o coeficiente angular da energia de Gibbs se altera. O equilíbrio corresponde ao coeficiente angular nulo, no mínimo da curva.

(b) Reações exergônicas e endergônicas

Podemos expressar a espontaneidade de uma reação, a uma temperatura e pressão constantes, em termos da energia de Gibbs de reação:

Se $\Delta_r G < 0$, a reação direta é espontânea.
Se $\Delta_r G > 0$, a reação inversa é espontânea.
Se $\Delta_r G = 0$, a reação está em equilíbrio.

Uma reação que têm $\Delta_r G < 0$ é denominada **exergônica** (a partir das palavras gregas significando produção de trabalho). A denominação significa que, como o processo é

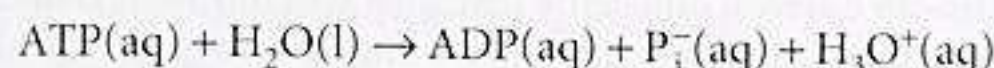
espontâneo, ele pode ser utilizado para impulsionar outros processos, por exemplo, outras reações, ou então pode ser usado para efetuar um trabalho diferente do de expansão. Uma analogia mecânica simples é um par de pesos unidos por uma mola (Fig. 6.2): o peso mais leve subirá quando o peso mais pesado descer. Embora o peso mais leve tenha uma tendência natural de se mover para baixo, seu acoplamento ao peso mais pesado faz com que ele suba. Nas células biológicas, a oxidação dos carboidratos age como o peso mais pesado, impulsionando outras reações que resultam na formação de proteínas a partir de aminoácidos, contração dos músculos e atividade cerebral. Uma reação que tem $\Delta_r G > 0$ é denominada **endergônica** (significando consumidora de trabalho). A reação ocorre somente à custa de trabalho feito sobre ela, como na eletrólise da água, que é o inverso da reação espontânea de formação da água.

Fig. 6.2 Se dois pesos estão acoplados como mostrado nesta figura, o peso mais pesado moverá o peso mais leve no seu sentido não espontâneo: no global, o processo continua espontâneo. Os pesos são os análogos de duas reações químicas: uma reação com um grande ΔG negativo pode forçar outra reação com um ΔG menor a ocorrer no seu sentido não espontâneo.

IMPACTO NA BIOQUÍMICA

I6.1 Conversão da energia em células biológicas

Todas as atividades da vida dependem do acoplamento entre as reações exergônicas e as reações endergônicas para que a oxidação dos alimentos impulsione outras reações. Nas células biológicas, a energia liberada pela oxidação dos alimentos é armazenada no trifosfato de adenosina (ATP, **1**). A essência da ação do ATP está na sua capacidade em perder seu grupo fosfato terminal por hidrólise, formando difosfato de adenosina (ADP):

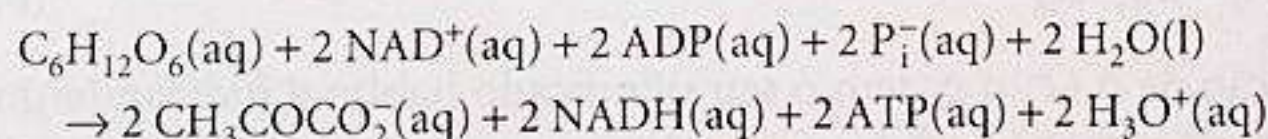
$$ATP(aq) + H_2O(l) \rightarrow ADP(aq) + P_i^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

no qual P_i^- representa um grupo fosfato inorgânico, como o $H_2PO_4^-$. Os valores do padrão biológico (Seção 5.11d) para a hidrólise do ATP a 37°C (310 K, a temperatura do sangue) são $\Delta_r G^{\oplus} = -31$ kJ mol^{-1}, $\Delta_r H^{\oplus} = -20$ kJ mol^{-1} e $\Delta_r S^{\oplus} = +34$ J K^{-1} mol^{-1}. A hidrólise é, portanto, exergônica ($\Delta_r G^{\oplus} < 0$) sob estas condições, com 31 kJ mol^{-1} disponíveis para impulsionar outras reações. Além disso, devido ao alto valor da entropia da reação, a energia de Gibbs da reação é sensível ao efeito da temperatura. Devido à sua exergonicidade, a ligação ADP-fosfato é chamada de "ligação fosfato de alta energia". O nome indica uma tendência acentuada de reagir, e não deve ser confundido com uma ligação "forte". Na realidade a ligação não é de tão "alta energia", mesmo no sentido biológico. A ação do ATP depende de ele ser um intermediário num certo processo. Assim, o ATP atua como um doador de fosfato para um certo número de aceptores (por exemplo, a glicose), mas é recuperado a partir de doadores de fosfato mais poderosos em certos processos bioquímicos.

1 ATP (ADP)

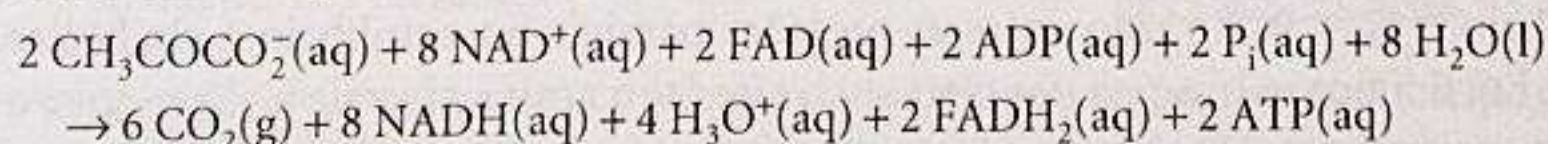
A oxidação da glicose a CO_2 e H_2O pelo O_2 é um exemplo de como a degradação dos alimentos leva à formação de ATP na célula. O processo começa com a *glicólise*, a oxidação parcial da glicose pelo dinucleotídeo nicotinamida adenina (NAD^+, **2**) para íon piruvato, $CH_3COCO_2^-$, continua com o *ciclo do ácido cítrico*, que oxida o piruvato a CO_2, e termina com a *fosforilação oxidativa*, que reduz o O_2 a H_2O. A glicólise é a principal fonte de energia durante o *metabolismo anaeróbico*, uma forma de metabolismo que ocorre sem a participação do O_2 inalado. Por outro lado, o ciclo do ácido cítrico e a fosforilação oxidativa são os principais mecanismos para extrair energia dos carboidratos durante o *metabolismo aeróbico*, no qual há participação do O_2 inalado.

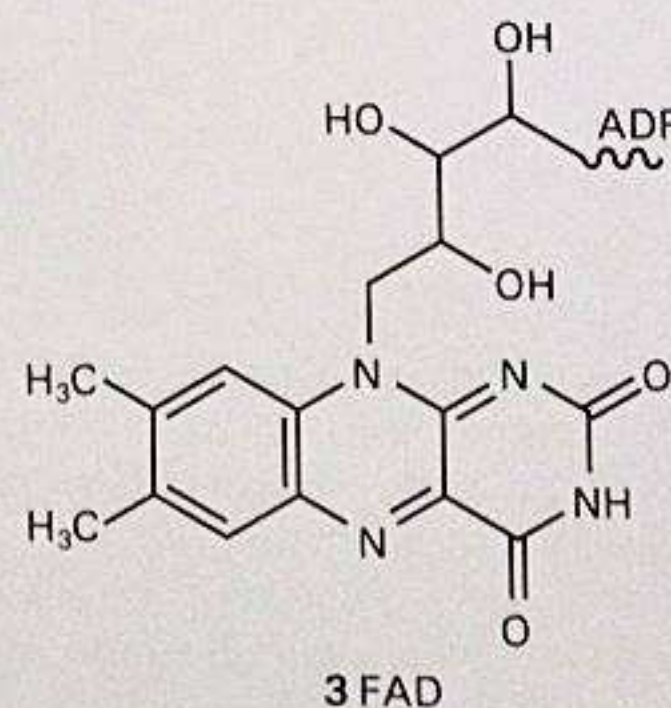
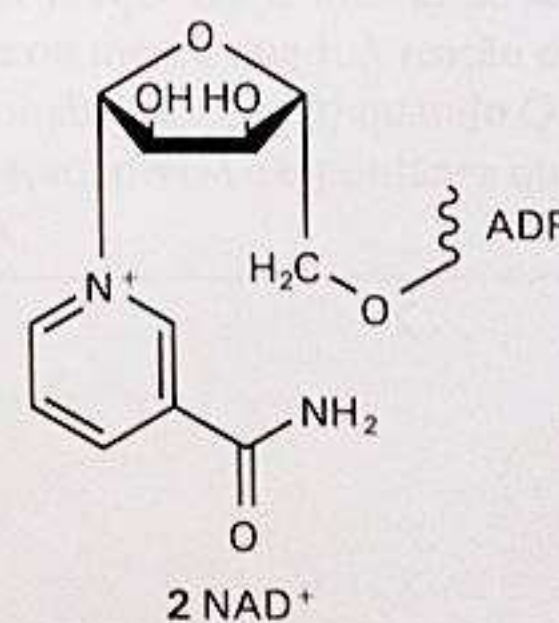
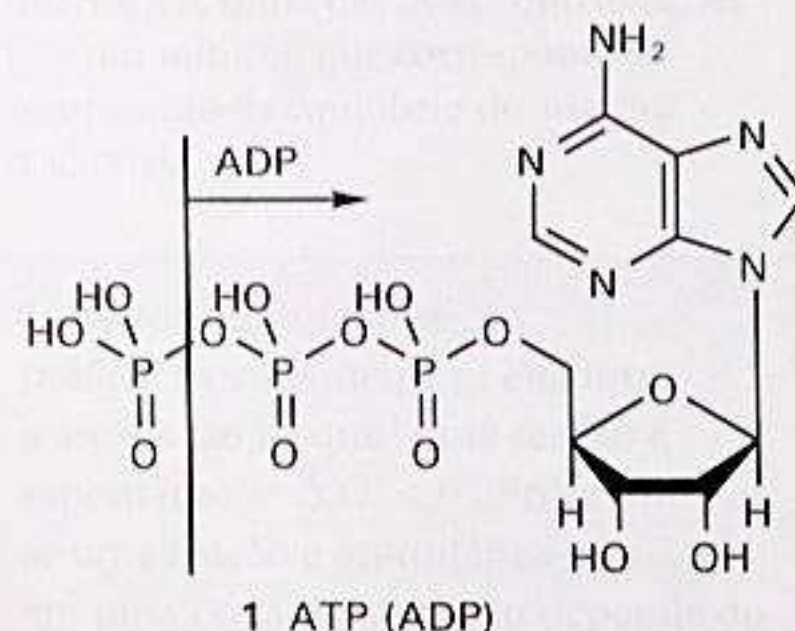
Na temperatura do sangue, $\Delta_r G^{\oplus} = -147$ kJ mol^{-1} para a oxidação da glicose a piruvato pelo NAD^+. A oxidação da glicose está acoplada à conversão de duas moléculas de ADP a duas de ATP. Assim, a reação líquida da glicólise é

$$C_6H_{12}O_6(aq) + 2\,NAD^+(aq) + 2\,ADP(aq) + 2\,P_i^-(aq) + 2\,H_2O(l)$$
$$\rightarrow 2\,CH_3COCO_2^-(aq) + 2\,NADH(aq) + 2\,ATP(aq) + 2\,H_3O^+(aq)$$

2 NAD⁺

A energia de Gibbs padrão da reação é $(-147) - 2(-31)$ kJ mol^{-1} = -85 kJ mol^{-1}. A reação é exergônica e pode ser usada para impulsionar reações.

A energia de Gibbs padrão de combustão da glicose é -2880 kJ mol^{-1}. Assim, é um desperdício de energia terminar a sua oxidação no piruvato. Na presença de O_2, o piruvato é oxidado posteriormente durante o ciclo do ácido cítrico:

$$2\,CH_3COCO_2^-(aq) + 8\,NAD^+(aq) + 2\,FAD(aq) + 2\,ADP(aq) + 2\,P_i(aq) + 8\,H_2O(l)$$
$$\rightarrow 6\,CO_2(g) + 8\,NADH(aq) + 4\,H_3O^+(aq) + 2\,FADH_2(aq) + 2\,ATP(aq)$$

no qual FAD é o dinucleotídeo flavina adenina (FAD, **3**). O NADH e o $FADH_2$ continuam a reduzir o O_2 durante a fosforilação oxidativa, que também produz ATP. O ciclo do ácido cítrico e a fosforilação oxidativa geram, ao todo, 38 moléculas de ATP por cada molécula de glicose consumida. Cada mol de ATP extrai 31 kJ dos 2880 kJ fornecidos por 1 mol de $C_6H_{12}O_6$ (180 g de glicose), de modo que 1178 kJ de energia são armazena-

3 FAD

dos para uso futuro. Vemos, portanto, que a oxidação aeróbica da glicose é muito mais eficiente que a glicólise.

Na célula, cada molécula de ATP pode ser usada para conduzir uma reação endergônica cujo valor de $\Delta_r G^{\oplus}$ não exceda a $+31$ kJ mol^{-1}. (Em uma célula real a composição deve estar longe do padrão, e a reação de ATP pode ser bem mais potente.) Por exemplo, a biossíntese da sacarose a partir da glicose e da frutose pode ser realizada pelas enzimas das plantas porque, embora a reação seja endergônica, o valor de $\Delta_r G^{\oplus}$ é de $+23$ kJ mol^{-1}. A biossíntese de proteínas é fortemente endergônica, não só por conta da variação de entalpia, mas também devido à grande diminuição de entropia que ocorre quando muitos aminoácidos se associam em sequências precisamente determinadas. Por exemplo, a formação de uma ligação peptídica é endergônica, com $\Delta_r G^{\oplus} = +17$ kJ mol^{-1}, mas a biossíntese ocorre indiretamente e é equivalente ao consumo de três moléculas de ATP por cada ligação. Em uma proteína relativamente pequena como a mioglobina, com aproximadamente 150 ligações peptídicas, a construção da molécula requer 450 moléculas de ATP, o que equivale a 12 mol de moléculas de glicose para 1 mol de moléculas de proteína.

6.2 A descrição do equilíbrio

Pontos fundamentais **(a) A energia de Gibbs de reação depende, de forma logarítmica, do quociente reacional. Quando a energia de Gibbs de reação é zero, o quociente reacional tem um valor chamado constante de equilíbrio. (b) Os resultados são facilmente estendidos a uma reação geral. (c) Sob condições ideais, a constante de equilíbrio termodinâmica pode ser aproximada exprimindo-a em termos de concentrações e pressões parciais. (d) A presença das contribuições da entalpia e da entropia para K está relacionada ao papel da distribuição de Boltzmann das moléculas sobre os estados disponíveis. (e) O estado padrão biológico é definido em pH = 7.**

A partir da fundamentação anterior, podemos então ver como aplicar a termodinâmica para a descrição do equilíbrio químico.

(a) Equilíbrio de gases perfeitos

Quando A e B são gases perfeitos, podemos usar a Eq. 5.14 ($\mu = \mu^{\ominus} + RT \ln p$) com p simbolizando o quociente adimensional $p/p^{\ominus}$ para escrever

$$\Delta_r G = \mu_B - \mu_A = (\mu_B^{\ominus} + RT \ln p_B) - (\mu_A^{\ominus} + RT \ln p_A)$$
$$= \Delta_r G^{\ominus} + RT \ln \frac{p_B}{p_A} \qquad (6.4)^{\circ}$$

Se representarmos a razão entre as pressões parciais por Q, obtemos

$$\Delta_r G = \Delta_r G^{\ominus} + RT \ln Q \qquad Q = \frac{p_B}{p_A} \qquad (6.5)^{\circ}$$

A razão Q é um exemplo de um **quociente reacional**. Ele varia de 0, quando $p_B = 0$ (correspondendo a A puro), até infinito, quando $p_A = 0$ (correspondendo a B puro). A **energia de Gibbs padrão de reação,** $\Delta_r G^{\ominus}$, é definida (semelhantemente à entalpia-padrão de reação) como a diferença entre as energias de Gibbs molar dos produtos e dos reagentes nos seus respectivos estados-padrão. Na reação que estamos analisando,

$$\Delta_r G^{\ominus} = G_m^{\ominus}(B) - G_m^{\ominus}(A) = \mu_B^{\ominus} - \mu_A^{\ominus} \qquad (6.6)$$

Observe que, na definição de $\Delta_r G^{\ominus}$, o Δ_r tem o seu significado habitual indicando uma diferença entre "produtos" e "reagentes". Na Seção 3.6, vimos que a diferença entre as energias de Gibbs molar dos produtos e dos reagentes, nos seus respectivos estados-padrão, é igual à diferença entre as respectivas energias de Gibbs padrão de formação, de modo que, na prática, podemos calcular $\Delta_r G^{\ominus}$ a partir de

$$\Delta_r G^{\ominus} = \Delta_f G^{\ominus}(B) - \Delta_f G^{\ominus}(A) \qquad (6.7)$$

No equilíbrio $\Delta_r G = 0$. A razão entre as pressões parciais no equilíbrio é simbolizada por K, e a Eq. 6.5 fica

$$0 = \Delta_r G^{\ominus} + RT \ln K$$

que pode ser reescrita como

$$RT \ln K = -\Delta_r G^{\ominus} \qquad K = \left(\frac{p_B}{p_A}\right)_{\text{equilíbrio}} \qquad (6.8)^{\circ}$$

Esta relação é um caso particular de uma das mais importantes equações da termodinâmica química. Ela estabelece a ligação entre os dados termodinâmicos, que figuram em tabelas, como as da *Seção de dados*, no final deste volume, e a **constante de equilíbrio**, K, de grande significado na química.

Em termos moleculares, o mínimo da energia de Gibbs, que corresponde a $\Delta_r G = 0$, provém da energia de Gibbs de mistura dos dois gases. Para ver o papel da mistura, imaginemos a reação A → B. Se somente a entalpia fosse importante, então H e G variariam linearmente a partir de seus valores para os reagentes puros até seus valores para produtos puros. O coeficiente angular dessa reta seria uma constante e igual a $\Delta_r G^\circ$ em todas as etapas da reação, e não haveria nenhum mínimo no gráfico (Fig. 6.3). Entretanto, quando a entropia é levada em conta, há uma contribuição adicional para a energia de Gibbs que é dada pela Eq. 5.25 [$\Delta_{mis}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$]. Esta expressão é representada por uma curva em forma de U, que contribui para a variação total da energia de Gibbs. Como mostra a Fig. 6.3, há, agora, um mínimo na curva da energia de Gibbs, e a sua posição corresponde à composição da mistura reacional em equilíbrio.

Vemos, pela Eq. 6.8, que, quando $\Delta_r G^\circ > 0$, a constante de equilíbrio $K < 1$. Portanto, no equilíbrio, a pressão parcial de A é maior do que a de B e o equilíbrio favorece o reagente A. Quando $\Delta_r G^\circ < 0$, a constante de equilíbrio $K > 1$, de modo que no equilíbrio a pressão parcial de B é maior do que a de A. Neste caso, o equilíbrio favorece o produto B.

Fig. 6.3 Se a misturação entre reagentes e produtos for ignorada, a energia de Gibbs varia linearmente do seu valor inicial (reagentes puros) até o seu valor final (produtos puros), e o coeficiente angular da reta correspondente é $\Delta_r G^\circ$. Entretanto, quando os produtos são formados, há uma contribuição adicional para a energia de Gibbs devido à sua misturação (curva inferior). A soma das duas contribuições tem um mínimo que corresponde à composição de equilíbrio do sistema reacional.

(b) O caso de uma reação qualquer

Podemos agora estender o raciocínio que levou à Eq. 6.8 para uma reação qualquer. Vimos na Seção 2.8a que uma reação química pode ser expressa simbolicamente em termos dos números estequiométricos como

$$0 = \sum_J \nu_J J \qquad \text{Forma simbólica de uma equação química} \qquad (6.9)$$

em que J representa as substâncias, e ν_J são os correspondentes números estequiométricos na equação química. Na reação 2 A + B → 3 C + D, por exemplo, esses números têm os valores $\nu_A = -2$, $\nu_B = -1$, $\nu_C = +3$ e $\nu_D = +1$. Os números estequiométricos são positivos para os produtos e negativos para os reagentes. Definimos o avanço da reação ξ de tal modo que, se a sua variação for $\Delta\xi$, então a variação do número de mols de qualquer espécie J é $\nu_J\Delta\xi$.

Com essas definições em mente, e com a energia de Gibbs de reação, $\Delta_r G$, definida da mesma forma que no caso anterior (Eq. 6.1), mostramos, na *Justificativa* que vem a seguir, que a energia de Gibbs de reação pode ser sempre escrita na forma

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \qquad \text{Energia de Gibbs de reação em um dado estágio da reação} \qquad (6.10)$$

com a energia de Gibbs padrão de reação calculada a partir de

$$\Delta_r G^\circ = \sum_{\text{Produtos}} \nu \Delta_f G^\circ - \sum_{\text{Reagentes}} \nu \Delta_f G^\circ \qquad \text{Procedimento para calcular a energia de Gibbs padrão de reação} \qquad (6.11a)$$

na qual os ν são os coeficientes estequiométricos (positivos). Mais formalmente,

$$\Delta_r G^\circ = \sum_J \nu_J \Delta_f G^\circ(J) \qquad \text{Expressão formal} \qquad (6.11b)$$

na qual os ν_J são os números estequiométricos (positivos e negativos). O quociente reacional, Q, tem a forma

$$Q = \frac{\text{atividades dos produtos}}{\text{atividades dos reagentes}} \qquad \text{Forma geral do quociente reacional} \qquad (6.12a)$$

com cada espécie elevada a uma potência dada pelo seu respectivo coeficiente estequiométrico. Mais formalmente, para escrever a expressão geral de Q introduzimos o símbolo Π para representar o produto daquilo que se segue (assim como Σ representa a soma) e definimos Q como

$$Q = \prod_J a_J^{\nu_J} \qquad \text{Definição de quociente reacional} \qquad (6.12b)$$

Uma nota sobre a boa prática Normalmente se encontra a afirmação de que "uma reação é espontânea se $\Delta_r G^\circ < 0$". Entretanto, se uma reação é espontânea ou não em uma certa composição depende do valor de $\Delta_r G$ naquela composição, não do valor de $\Delta_r G^\circ$. É melhor interpretar o sinal de $\Delta_r G^\circ$ como indicando se K é maior ou menor que 1. A reação direta é espontânea ($\Delta_r G < 0$) quando $Q < K$, e a reação inversa é espontânea quando $Q > K$.

Uma vez que os reagentes têm números estequiométricos negativos, eles aparecem no denominador da expressão quando os produtos são escritos explicitamente. Lembre-se, da Tabela 5.3, que para os sólidos e para os líquidos puros a atividade é igual a 1, e por isso estas substâncias não fazem nenhuma contribuição explícita para Q, embora possam aparecer explicitamente na equação química.

• Uma breve ilustração

Considere a reação 2 A + 3 B → C + 2 D, na qual $\nu_A = -2$, $\nu_B = -3$, $\nu_C = +1$ e $\nu_D = +2$. O quociente reacional é então

$$Q = a_A^{-2} a_B^{-3} a_C a_D^2 = \frac{a_C a_D^2}{a_A^2 a_B^3}$$ •

Justificativa 6.1 *A dependência da energia de Gibbs em relação ao quociente reacional*

Consideremos uma reação com números estequiométricos ν_J. Quando a reação avança de $d\xi$, os mols dos reagentes e dos produtos se alteram de $dn_J = \nu_J\, d\xi$. A variação infinitesimal resultante da energia de Gibbs, a uma temperatura e pressão constantes, é

$$dG = \sum_J \mu_J dn_J = \sum_J \mu_J \nu_J d\xi = \left(\sum_J \nu_J \mu_J\right) d\xi$$

Segue que

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \sum_J \nu_J \mu_J$$

Para avançar um pouco mais, observamos que o potencial químico de uma espécie química J está relacionado com a atividade da espécie pela Eq. 5.56 ($\mu_J = \mu_J^\ominus + RT \ln a_J$). Quando essa expressão é substituída na expressão para $\Delta_r G$, obtemos

$$\Delta_r G = \overbrace{\sum_J \nu_J \mu_J^\ominus}^{\Delta_r G^\ominus} + RT \sum_J \nu_J \ln a_J$$

$$= \Delta_r G^\ominus + RT \sum_J \ln a_J^{\nu_J} = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \overbrace{\prod_J a_J^{\nu_J}}^{Q}$$

$$= \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$$

com Q dado pela Eq. 6.12b.

Um breve comentário

Na segunda linha usamos $a \ln x = \ln x^a$ e então $\ln x + \ln y + \ldots = \ln xy\ldots$; logo,

$$\sum_i \ln x_i = \ln\left(\prod_i x_i\right).$$

Concluímos agora o raciocínio baseado na Eq. 6.10. No equilíbrio, o coeficiente angular de G é nulo: $\Delta_r G = 0$. As atividades assumem então os respectivos valores que têm no equilíbrio e podemos escrever

$$K = \left(\prod_J a_J^{\nu_J}\right)_{\text{equilíbrio}} \qquad \text{Definição da constante de equilíbrio} \qquad [6.13]$$

Esta expressão tem a mesma forma que Q, mas é calculada usando-se os valores das atividades no equilíbrio. Daqui por diante, não escreveremos mais o índice inferior "equilíbrio", e o contexto das fórmulas será claro: para K usaremos os valores das atividades no equilíbrio e para Q usaremos valores para qualquer estágio da reação. Uma constante de equilíbrio K expressa em termos de atividades (ou de fugacidades) é denominada **constante de equilíbrio termodinâmica**. Observe que, como as atividades são números adimensionais, a constante de equilíbrio termodinâmica também é adimensional. Nas aplicações elementares, as atividades que figuram na Eq. 6.13 são frequentemente substituídas por

- molalidades, substituindo a_J por $b_J/b^\ominus$, em que $b^\ominus = 1$ mol kg^{-1}
- concentrações molares, substituindo a_J por $[J]/c^\ominus$, em que $c^\ominus = 1$ mol dm^{-3}
- pressões parciais, substituindo a_J por $p_J/p^\ominus$, em que $p^\ominus = 1$ bar

Nesses casos, as expressões resultantes são apenas aproximações. A aproximação é particularmente severa para soluções eletrolíticas, pois os coeficientes de atividades são muito diferentes de 1, mesmo em soluções muito diluídas (Seção 5.13).

• **Uma breve ilustração**

A constante de equilíbrio para o equilíbrio heterogêneo $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$ é

$$K = a_{CaCO_3(s)}^{-1} a_{CaO(s)} a_{CO_2(g)} = \frac{\overbrace{a_{CaO(s)}}^{1} a_{CO_2(g)}}{\underbrace{a_{CaCO_3(s)}}_{1}} = a_{CO_2}$$

(Tabela 5.3). Desde que o dióxido de carbono possa ser tratado como um gás perfeito, podemos escrever

$$K = p_{CO_2}/p^{\ominus}$$

e concluir que neste caso a constante de equilíbrio é igual ao valor numérico da pressão de vapor de decomposição do carbonato de cálcio. •

Agora, fazemos $\Delta_r G = 0$ na Eq. 6.10 e substituímos Q por K. Obtemos, imediatamente,

$$RT \ln K = -\Delta_r G^{\ominus} \qquad \text{Constante de equilíbrio termodinâmica} \qquad (6.14)$$

Esta é uma relação termodinâmica exata e muito importante, pois permite que calculemos a constante de equilíbrio de uma reação qualquer a partir de dados termodinâmicos tabelados. Podemos, assim, prever a composição da mistura reacional em equilíbrio.

Um breve comentário

No Capítulo 16 (Vol. 2) veremos que o lado direito da Eq. 6.14 pode ser expresso em termos de dados espectroscópicos para espécies em fase gasosa; assim, esta expressão também fornece uma ligação entre a espectroscopia e a composição de equilíbrio.

Exemplo 6.1 *Cálculo da constante de equilíbrio*

Calcule a constante de equilíbrio para a reação de síntese da amônia, $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$, a 298 K, e obtenha a relação entre K e as pressões parciais das espécies no equilíbrio quando a pressão total é suficientemente baixa para os gases serem tratados como perfeitos.

Método Calculamos a energia de Gibbs padrão de reação a partir da Eq. 6.11 e a convertemos no valor da constante de equilíbrio usando a Eq. 6.14. A expressão da constante de equilíbrio é obtida a partir da Eq. 6.13. Como os gases podem ser considerados como perfeitos, substituímos cada atividade pela razão $p_J/p^{\ominus}$, na qual p_J é a pressão parcial da espécie J.

Resposta A energia de Gibbs padrão da reação é

$$\begin{aligned}\Delta_r G^{\ominus} &= 2\Delta_f G^{\ominus}(NH_3,g) - \{\Delta_f G^{\ominus}(N_2,g) + 3\Delta_f G^{\ominus}(H_2,g)\}\\ &= 2\Delta_f G^{\ominus}(NH_3,g) = 2 \times (-16{,}5\ \text{kJ mol}^{-1})\end{aligned}$$

Então,

$$\ln K = -\frac{2 \times (-16{,}5 \times 10^3\ \text{J mol}^{-1})}{(8{,}3145\ \text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1}) \times (298\ \text{K})} = \frac{2 \times 16{,}5 \times 10^3}{8{,}3145 \times 298}$$

Logo, $K = 6{,}1 \times 10^5$. Este resultado é termodinamicamente exato. A constante de equilíbrio termodinâmica da reação é

$$K = \frac{a_{NH_3}^2}{a_{N_2} a_{H_2}^3}$$

e esta razão tem exatamente o valor que calculamos. Em baixas pressões, as atividades podem ser substituídas pelas razões $p_J/p^{\ominus}$, e uma forma aproximada da constante de equilíbrio é

$$K = \frac{(p_{NH_3}/p^{\ominus})^2}{(p_{N_2}/p^{\ominus})(p_{H_2}/p^{\ominus})^3} = \frac{p_{NH_3}^2 / p^{\ominus 2}}{p_{N_2} p_{H_2}^3}$$

Exercício proposto 6.1 Calcule a constante de equilíbrio da reação $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$ a 298 K. [K = 0,15]

Exemplo 6.2 *Estimativa do grau de dissociação no equilíbrio*

O *grau de dissociação*, α, é definido como a fração de reagente que se decompôs; quando o número de mols inicial do reagente é n e o número de mols no equilíbrio

é n_{eq}, então $\alpha = (n - n_{eq})/n$. A energia de Gibbs padrão da reação de decomposição $H_2O(g) \rightarrow H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ é +118,08 kJ mol^{-1}, a 2300 K. Qual o grau de dissociação da H_2O, a 2300 K e 1,00 bar?

Método A constante de equilíbrio é obtida a partir da energia de Gibbs padrão de reação usando-se a Eq. 6.14, de modo que o problema é relacionar o grau de dissociação, α, à constante K e então determinar seu valor numérico. Para isso, exprime-se a composição no equilíbrio em função de α e resolve-se a equação para α em termos de K. Como a energia de Gibbs padrão da reação é grande e positiva, pode-se antecipar que K será pequena e, portanto, $\alpha << 1$, o que propicia o caminho para se fazerem aproximações no cálculo do valor numérico.

Resposta A constante de equilíbrio é obtida a partir da Eq. 6.14 na forma

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^{\circ}}{RT} = -\frac{(+118{,}08 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1})}{(8{,}3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (2300 \text{ K})}$$

$$= -\frac{118{,}08 \times 10^3}{8{,}3145 \times 2300}$$

Segue que $K = 2{,}08 \times 10^{-3}$. A composição no equilíbrio pode ser expressa em termos de α, montando-se a seguinte tabela:

	H_2O	H_2	O_2	
Número de mols inicial	n	0	0	
Variação para alcançar o equilíbrio	$-\alpha n$	$+\alpha n$	$+\frac{1}{2}\alpha n$	
Número de mols no equilíbrio	$(1-\alpha)n$	αn	$\frac{1}{2}\alpha n$	Total: $(1+\frac{1}{2}\alpha)n$
Fração molar, x_J	$\frac{1-\alpha}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	$\frac{\frac{1}{2}\alpha}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	
Pressão parcial, p_J	$\frac{(1-\alpha)p}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	$\frac{\alpha p}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	$\frac{\frac{1}{2}\alpha p}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	

na qual preenchemos a última linha usando $p_J = x_J p$ (Eq. 1.13). A expressão da constante de equilíbrio fica então

$$K = \frac{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}} = \frac{\alpha^{3/2} p^{1/2}}{(1-\alpha)(2+\alpha)^{1/2}}$$

Nesta expressão, escrevemos p no lugar de p/p°, para simplificar a notação. Agora, fazemos a aproximação de que $\alpha \ll 1$, e obtemos

$$K \approx \frac{\alpha^{3/2} p^{1/2}}{2^{1/2}}$$

Nas condições mencionadas, $p = 1{,}00$ bar (isto é, $p/p^{\circ} = 1{,}00$), de modo que $\alpha \approx (2^{1/2}K)^{2/3} = 0{,}0205$. Isto é, cerca de 2% da água se decompôs.

Uma nota sobre a boa prática Vale a pena verificar sempre se a aproximação feita é consistente com a resposta final obtida. Neste caso, tem-se, realmente, $\alpha \ll 1$, de acordo com a suposição inicial.

Exercício proposto 6.2 A energia de Gibbs padrão da reação anterior, a 2000 K, é +135,2 kJ mol^{-1}. Admita que o vapor de água, a 200 kPa, passa pela tubulação de uma fornalha, a 2000 K. Calcule a fração molar do O_2 presente na corrente de gás efluente. [0,00221]

(c) A relação entre constantes de equilíbrio

As constantes de equilíbrio em termos de atividades são exatas, mas é frequentemente necessário relacioná-las às concentrações. Formalmente, precisamos conhecer os coeficientes de atividade e, então, usar $a_J = \gamma_J x_J$, $a_J = \gamma_J b_J / b^{\circ}$ ou $a_J = [J]/c^{\circ}$, em que x_J é a fração molar, b_J é a molalidade e [J] é a concentração molar. Por exemplo, se nós estamos interessados na composição em termos de molalidade, no caso de um equilíbrio da forma $A + B \rightleftharpoons C + D$, no qual todas as quatro espécies são solutos, escrevemos

$$K = \frac{a_C a_D}{a_A a_B} = \frac{\gamma_C \gamma_D}{\gamma_A \gamma_B} \times \frac{b_C b_D}{b_A b_B} = K_\gamma K_b \quad (6.15)$$

Os coeficientes de atividade têm que ser calculados na composição da mistura em equilíbrio (por exemplo, usando uma das expressões de Debye-Hückel, Seção 5.13b), o que pode levar a cálculos bem complicados, pois os coeficientes de atividade são conhecidos somente se a composição em equilíbrio já é conhecida. Nas aplicações elementares, e mesmo para começar o cálculo iterativo das concentrações em um exemplo real, a suposição frequentemente feita é de que os coeficientes de atividades são tão próximos da unidade que se tem $K_\gamma = 1$. Assim, obtém-se o resultado muito usado na química elementar, $K \approx K_b$, e os equilíbrios são discutidos em termos de molalidades (ou de concentrações molares).

Um caso especial ocorre quando precisamos exprimir a constante de equilíbrio de uma reação em fase gasosa em termos de concentrações molares em vez das pressões parciais que aparecem na constante de equilíbrio termodinâmica. Se pudermos considerar os gases como perfeitos, os p_J que aparecem em K podem ser substituídos por $[J]RT$, e

$$K=\prod_J (a_J)^{\nu_J}=\prod_J\left(\frac{p_J}{p^\circ}\right)^{\nu_J}=\prod_J [J]^{\nu_J}\left(\frac{RT}{p^\circ}\right)^{\nu_J}=\prod_J [J]^{\nu_J}\times\prod_J\left(\frac{RT}{p^\circ}\right)^{\nu_J}$$

A constante de equilíbrio (adimensional) K_c é definida por

$$K_c=\prod_J\left(\frac{[J]}{c^\circ}\right)^{\nu_J} \qquad [6.16]$$

Definição de K_c para reações em fase gasosa

Segue que

$$K=K_c\times\prod_J\left(\frac{c^\circ RT}{p^\circ}\right)^{\nu_J} \qquad (6.17a)$$

Se agora escrevemos $\Delta\nu=\sum_J \nu_J$, que é mais fácil de pensar como ν(produtos) − ν(reagentes), então a relação entre K e K_c para uma reação em fase gasosa é

$$K=K_c\times\left(\frac{c^\circ RT}{p^\circ}\right)^{\Delta\nu} \qquad (6.17b)$$

Relação entre K e K_c para reações em fase gasosa

O termo entre parênteses funciona como $T/(12{,}03\ \mathrm{K})$.

• Uma breve ilustração

Para a reação $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightarrow 2\,NH_3(g)$, $\Delta\nu = 2 - 4 = -2$; assim,

$$K=K_c\times\left(\frac{T}{12{,}03\ \mathrm{K}}\right)^{-2}=K_c\times\left(\frac{12{,}03\ \mathrm{K}}{T}\right)^{2}$$

A 298,15 K, a relação é

$$K=K_c\times\left(\frac{12{,}03\ \mathrm{K}}{298{,}15\ \mathrm{K}}\right)^{2}=\frac{K_c}{614{,}2}$$

Então $K_c = 614{,}2K$. Observe que K e K_c são adimensionais. •

(d) Interpretação molecular da constante de equilíbrio

Podemos ter uma compreensão mais profunda sobre a origem e o significado da constante de equilíbrio pela análise da distribuição de Boltzmann das moléculas de reagentes e produtos entre os estados disponíveis do sistema (*Fundamentos F.5a*). Quando os átomos alteram suas ligações, como em uma reação, os estados disponíveis do sistema incluem configurações em que os átomos estão presentes na forma de reagentes e na forma de produtos. Estas configurações têm os seus respectivos conjuntos de níveis de energia, mas a distribuição de Boltzmann não distingue entre suas identidades, somente suas energias. Os átomos se distribuem sobre os dois conjuntos de níveis de energia de acordo com a distribuição de Boltzmann (Fig. 6.4). Em uma certa temperatura, haverá uma distribuição bem determinada das populações e, por isso, uma composição bem determinada da mistura reacional.

Pode-se perceber, na ilustração, que, se os reagentes e os produtos têm distribuições semelhantes de níveis de energia, então a espécie dominante na mistura reacional em

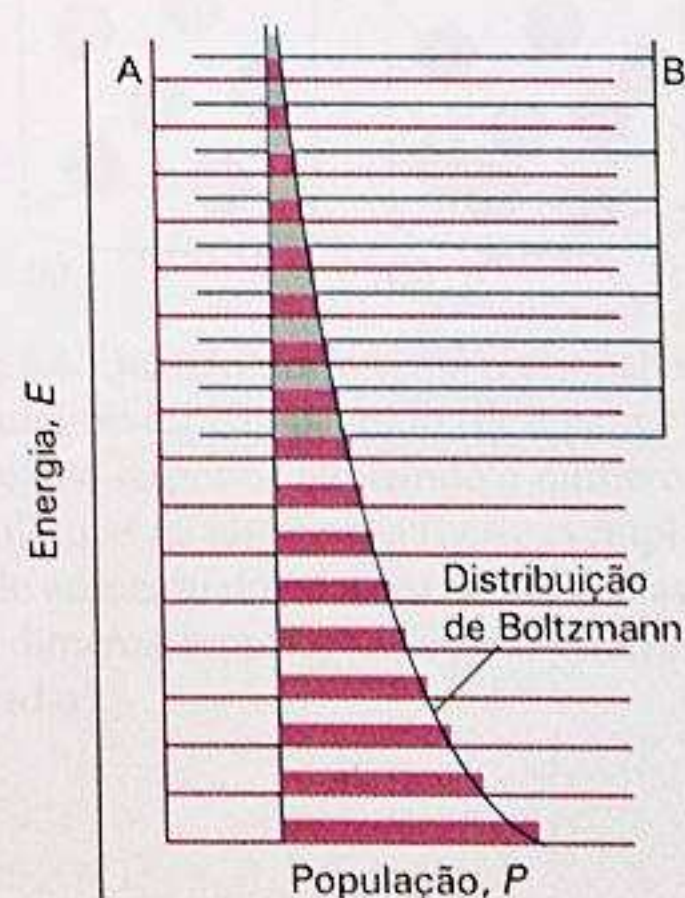



Fig. 6.4 Distribuição de Boltzmann das populações sobre os níveis de energia de duas espécies A e B que têm densidades de níveis de energia semelhantes. Neste exemplo, a reação A → B é endotérmica. A maioria da população está associada à espécie A, de modo que esta será a espécie dominante no equilíbrio.

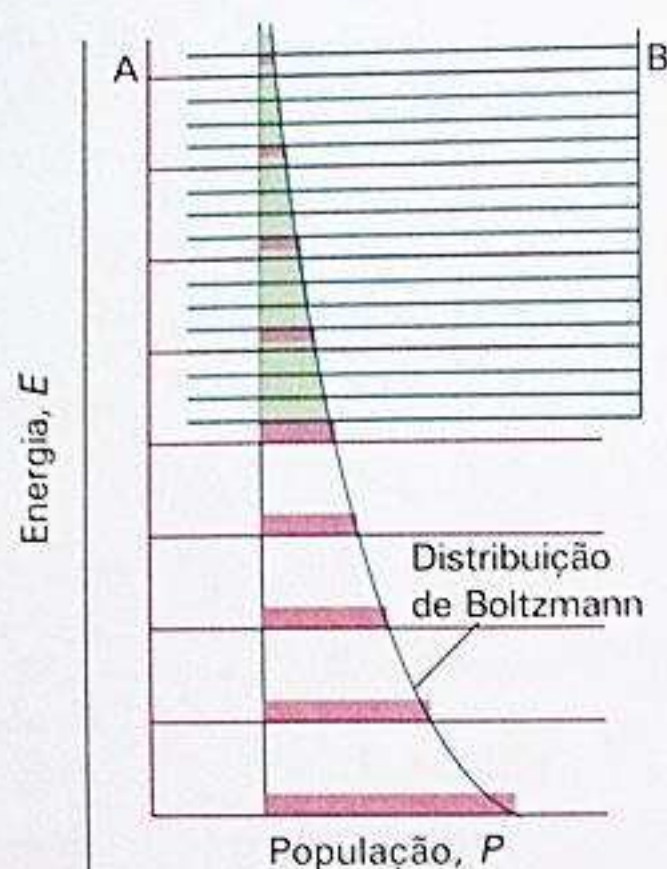



Fig. 6.5 Embora a reação A → B seja endotérmica, a densidade dos níveis de energia de B é muito maior do que a de A, de modo que a população associada a B é mais numerosa do que a associada a A; a espécie dominante no equilíbrio será B.

equilíbrio será a espécie que tiver o conjunto mais baixo de níveis de energia. Entretanto, o fato de a energia de Gibbs aparecer na expressão da constante de equilíbrio é um indício de que a entropia exerce também um papel, assim como a energia. O seu papel pode ser percebido com o auxílio da Fig. 6.5. Nela vemos que, embora os níveis de energia de B estejam muito mais altos do que os de A, neste exemplo eles estão muito menos espaçados. Então sua respectiva população pode ser considerável e é possível que B domine a mistura reacional em equilíbrio. Níveis de energia muito pouco espaçados correspondem a entropias elevadas (Seção 3.2b), de modo que, neste caso, o efeito entrópico supera os efeitos adversos da energia. Esta competição reflete-se na Eq. 6.14, como pode ser visto mais claramente usando $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ e escrevendo-a na forma

$$K = e^{-\Delta_r H^\circ/RT} e^{\Delta_r S^\circ/R} \tag{6.18}$$

Observe que uma entalpia de reação positiva provoca uma diminuição da constante de equilíbrio (isto é, a composição da mistura em equilíbrio em uma reação endotérmica possivelmente será favorável aos reagentes). Porém, se a entropia da reação for positiva, então a composição de equilíbrio pode ser favorável aos produtos, apesar do caráter endotérmico da reação.

(e) Equilíbrio em sistemas biológicos

Nós vimos na Seção 5.11d que, para os sistemas biológicos, é apropriado adotar o estado-padrão biológico, no qual $a_{H^+} = 10^{-7}$ e o $pH = -\log a_{H^+} = 7$. A relação entre a energia de Gibbs padrão termodinâmico de reação e a energia de Gibbs padrão biológico de reação para uma reação da forma

$$R + \nu H^+(aq) \rightarrow P \tag{6.19a}$$

pode ser encontrada usando-se a Eq. 5.63. Primeiro, a expressão geral para a energia de Gibbs de reação para esta reação é

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{a_P}{a_R a_{H^+}^\nu} = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{a_P}{a_R} - \nu RT \ln a_{H^+}$$

No estado-padrão biológico, ambos P e R estão em atividade unitária. Portanto, usando-se $\ln x = \ln 10 \log x$, esta expressão se torna

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ - \nu RT \ln 10 \log a_{H^+} = \Delta_r G^\circ + \nu RT \ln 10 \text{ pH}$$

Para a especificação completa do estado biológico, fazemos pH = 7 e obtemos

$$\Delta_r G^\oplus = \Delta_r G^\circ + 7\nu RT \ln 10 \tag{6.19b}$$

Conversão ao estado-padrão biológico

Observe que não há nenhuma diferença entre os dois valores padrão se os íons hidrogênio não estão presentes na reação ($\nu = 0$).

• Uma breve ilustração

Considere a reação $NADH(aq) + H^+(aq) \rightarrow NAD^+(aq) + H_2(g)$ a 37°C, para a qual $\Delta_r G^\circ = -21{,}8$ kJ mol^{-1}. Segue-se que, como $\nu = 1$ e $7 \ln 10 = 16{,}1$,

$$\Delta_r G^\oplus = -21{,}8 \text{ kJ mol}^{-1} + 16{,}1 \times (8{,}3145 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (310 \text{ K})$$
$$= +19{,}7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Observe que o valor-padrão biológico tem o sinal oposto (neste exemplo) ao do valor-padrão termodinâmico. A concentração muito menor do íon hidrônio (por várias ordens de grandeza) em pH = 7 em vez de pH = 0 provocou que a reação inversa se tornasse espontânea nessa nova condição-padrão. •

Exercício proposto 6.3 Para uma determinada reação, do tipo $A \rightarrow B + 2H^+$, em solução aquosa, encontrou-se que $\Delta_r G^\circ = +20$ kJ mol^{-1}, a 28°C. Estime o valor de $\Delta_r G^\oplus$. [−61 kJ mol^{-1}]

A resposta do equilíbrio às condições do sistema

O equilíbrio responde a alterações na pressão, na temperatura e nas concentrações dos reagentes e produtos. A constante de equilíbrio de uma reação não é afetada pela presença de um catalisador ou de uma enzima (um catalisador biológico). Como veremos

com detalhes no Capítulo 22 (Vol. 2), os catalisadores aumentam a velocidade com que a condição de equilíbrio é atingida, mas não afetam a posição do equilíbrio. Entretanto, é importante observar que as reações industriais raramente atingem o equilíbrio, em parte devido às velocidades de misturação dos reagentes.

6.3 Como o equilíbrio responde a variações de pressão

Pontos fundamentais A constante de equilíbrio termodinâmica é independente da pressão. A resposta da composição às mudanças de condições é resumida no princípio de Le Chatelier.

A constante de equilíbrio depende do valor de $\Delta_r G^{\circ}$, que é definida numa única pressão-padrão. Assim, o valor de $\Delta_r G^{\circ}$ e, portanto, de K, não depende da pressão em que o equilíbrio realmente é estabelecido. Em outras palavras, K é uma constante a uma dada temperatura.

A conclusão de K ser independente da pressão não significa, necessariamente, que a composição no equilíbrio seja independente da pressão e seu efeito depende de como a pressão é aplicada. A pressão no vaso de reação pode ser elevada pela introdução de um gás inerte. Entretanto, se os gases presentes forem perfeitos, esta adição do gás inerte deixa inalteradas as pressões parciais dos gases reacionais; a pressão parcial de um gás perfeito é a pressão que ele exerceria se estivesse sozinho no recipiente, de modo que a presença de um outro gás não tem nenhum efeito. Conclui-se que a pressurização pela injeção de um gás inerte não tem nenhum efeito sobre a composição do sistema em equilíbrio (desde que os gases sejam perfeitos). Outra maneira de aumentar a pressão é confinar os gases num volume menor (isto é, comprimem-se os gases). Agora, as pressões parciais individuais são alteradas, mas suas razões (como elas aparecem na constante de equilíbrio) permanecem as mesmas. Vejamos, por exemplo, o equilíbrio entre gases perfeitos na reação A $\rightleftharpoons$ B, cuja constante de equilíbrio é

$$K = \frac{p_B^2}{p_A p^{\circ}}$$

O lado direito desta expressão permanece constante somente se um aumento de p_A cancela um aumento no *quadrado* de p_B. Este aumento relativamente grande de p_A comparado ao de p_B ocorrerá se a composição no equilíbrio se deslocar em favor de A à custa de B. Então, o número de moléculas de A aumentará à medida que o volume do vaso reacional diminuir e a pressão parcial do gás A aumentará mais rapidamente do que aumentaria pela simples diminuição do volume (Fig. 6.6).

O aumento do número de moléculas de A e a correspondente diminuição do número de moléculas de B no equilíbrio A $\rightleftharpoons$ 2B provocados pela compressão constituem um caso especial do princípio enunciado pelo químico francês Henri Le Chatelier, o qual estabelece que:

> Quando um sistema em equilíbrio sofre uma perturbação, responde de modo a minimizar o efeito da perturbação. **Princípio de Le Chatelier**

O princípio implica que, se um sistema em equilíbrio for comprimido, a reação se ajustará de modo a diminuir o aumento de pressão. Isto é feito pela redução do número de partículas na fase gasosa, o que acarreta, na reação que estamos analisando, um deslocamento do equilíbrio no sentido A $\leftarrow$ 2 B.

Para tratar o efeito da compressão quantitativamente, supomos que inicialmente exista um número de mols de A igual a n (e não exista nenhum B presente). No equilíbrio, o número de mols de A é $(1-\alpha)n$ e o número de mols de B é $2\alpha n$, em que α é o grau de dissociação da transformação de A em 2B. Segue-se que as frações molares presentes em equilíbrio são dadas por

$$x_A = \frac{(1-\alpha)n}{(1-\alpha)n + 2\alpha n} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \qquad x_B = \frac{2\alpha}{1+\alpha}$$

A constante de equilíbrio para a reação é

$$K = \frac{p_B^2}{p_A p^{\circ}} = \frac{x_B^2 p^2}{x_A p p^{\circ}} = \frac{4\alpha^2 (p/p^{\circ})}{1-\alpha^2}$$

que pode ser reescrita como

$$\alpha = \left(\frac{1}{1 + 4p/Kp^{\circ}}\right)^{1/2} \tag{6.20}$$

(a) (b)

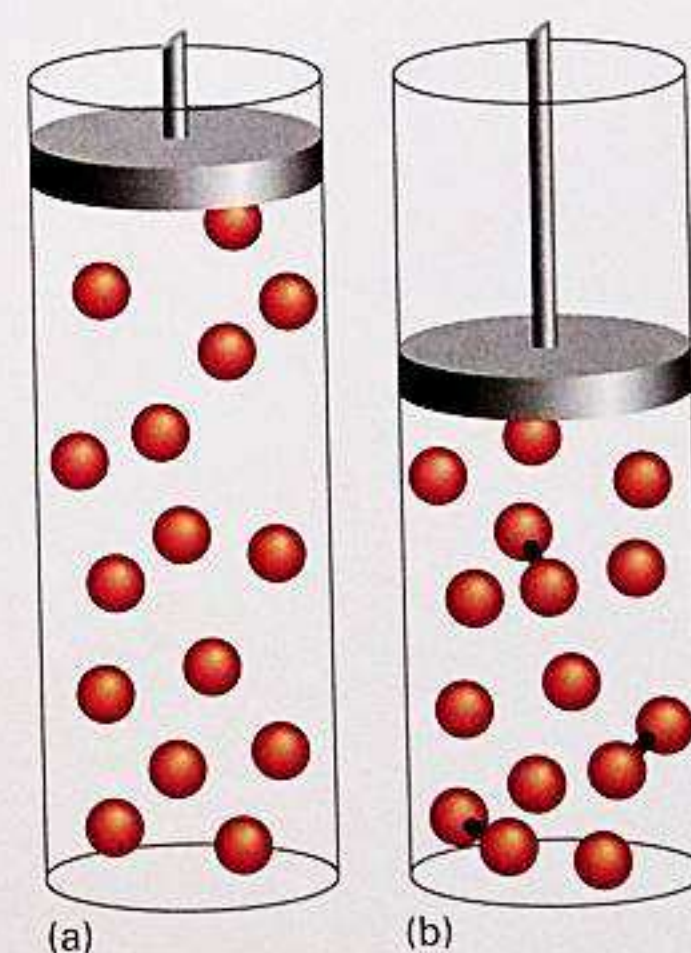



Fig. 6.6 Quando um sistema reacional no equilíbrio for comprimido (de *a* para *b*), a reação responde reduzindo o número de moléculas na fase gasosa (neste exemplo, pelo aumento do número de moléculas de dímeros, representadas pelas esferas ligadas).

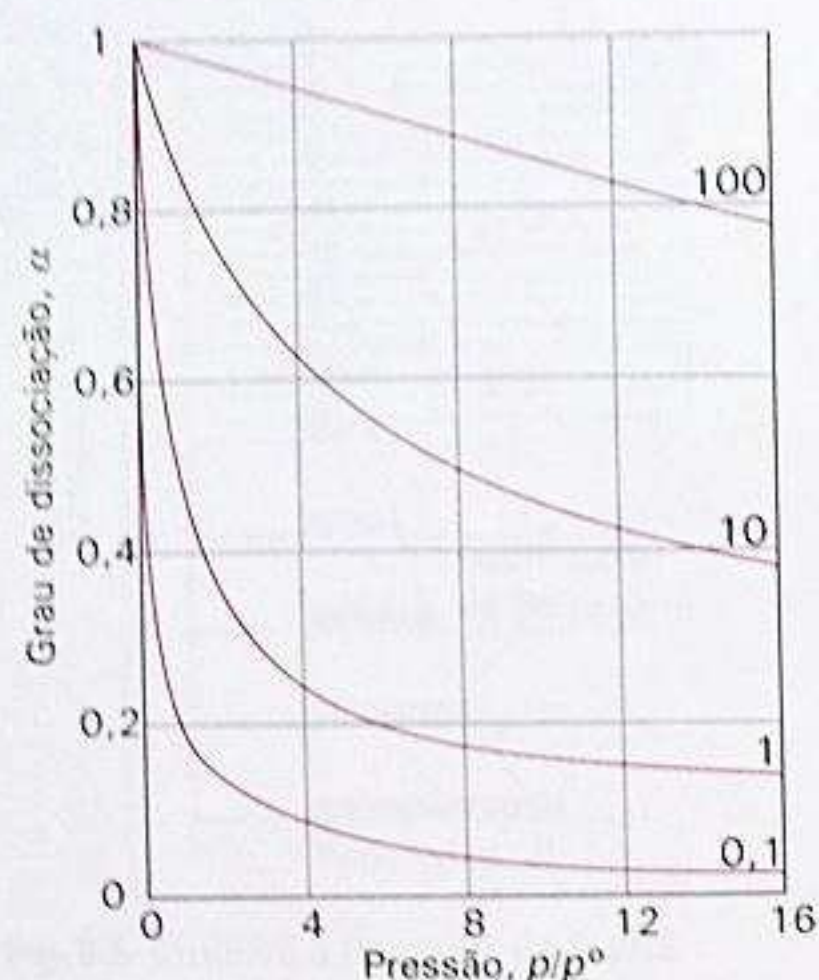



Fig. 6.7 Dependência entre o grau de dissociação, α, e a pressão no equilíbrio para uma reação $A(g) \rightleftharpoons 2B(g)$, com diferentes valores da constante de equilíbrio K. O valor $\alpha = 0$ corresponde a A puro, e $\alpha = 1$ corresponde a B puro.

Esta fórmula mostra que, embora K seja independente da pressão, os números de mols de A e B dependem da pressão (Fig. 6.7). Ela também mostra que, quando p aumenta, α diminui, de acordo com o princípio de Le Chatelier.

• Uma breve ilustração

Para prever o efeito do aumento de pressão sobre a composição da síntese da amônia em equilíbrio (veja o Exemplo 6.1), observamos a diminuição das moléculas na fase gasosa (de 4 para 2). Portanto, o princípio de Le Chatelier prevê que a elevação da pressão favorecerá o produto. A constante de equilíbrio é

$$K = \frac{p_{NH_3}^2 p^{\ominus 2}}{p_{N_2} p_{H_2}^3} = \frac{x_{NH_3}^2 p^2 p^{\ominus 2}}{x_{N_2} x_{H_2}^3 p^4} = \frac{K_x p^{\ominus 2}}{p^2}$$

na qual K_x é a parte da expressão da constante de equilíbrio que contém as frações molares dos reagentes e dos produtos em equilíbrio (observe que, diferentemente de K, K_x não é uma constante de equilíbrio). Portanto, a duplicação da pressão provoca um aumento de K_x por um fator de 4, a fim de que o valor de K fique inalterado. •

Exercício proposto 6.4 Estime o efeito que uma elevação da pressão por um fator de 10 provocará na composição da reação $3\,N_2(g) + H_2(g) \rightarrow 2\,N_3H(g)$, no equilíbrio. [Aumento de K_x por um fator de 100]

6.4 Resposta do equilíbrio à temperatura

Pontos fundamentais (a) A dependência que a constante de equilíbrio tem em relação à temperatura é expressa pela equação de van't Hoff e pode ser explicada em termos da distribuição das moléculas pelos estados disponíveis. (b) A integração da equação de van't Hoff fornece uma expressão que relaciona a constante de equilíbrio com a temperatura.

O princípio de Le Chatelier prevê que o equilíbrio de um sistema reacional tenderá a se deslocar no sentido endotérmico se elevarmos a temperatura, pois a energia é absorvida como calor e esse efeito se opõe ao aumento da temperatura. Inversamente, o equilíbrio se deslocará no sentido exotérmico se a temperatura for diminuída, pois é este o sentido que repõe o calor liberado e se opõe à diminuição de temperatura. Estas conclusões podem ser resumidas do seguinte modo:

Reações exotérmicas: a elevação de temperatura favorece os reagentes.
Reações endotérmicas: a elevação de temperatura favorece os produtos.

Justificaremos agora estas observações e veremos como exprimi-las quantitativamente.

(a) A equação de van't Hoff

A **equação de van't Hoff**, que é obtida na *Justificativa* seguinte, é uma expressão para o coeficiente angular de uma representação gráfica da constante de equilíbrio (especificamente, ln K) em função da temperatura. Ela pode ser escrita de duas maneiras:

$$\text{(a)}\quad \frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^{\ominus}}{RT^2} \qquad \text{(b)}\quad \frac{d\ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_r H^{\ominus}}{R} \qquad \text{Equação de van't Hoff} \qquad (6.21)$$

Justificativa 6.2 *A equação de van't Hoff*

Pela Eq. 6.14, sabemos que

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^{\ominus}}{RT}$$

A diferenciação de ln K em relação à temperatura dá

$$\frac{d\ln K}{dT} = -\frac{1}{R}\frac{d(\Delta_r G^{\ominus}/T)}{dT}$$

As derivadas são ordinárias (isto é, elas não são derivadas parciais), pois K e $\Delta_r G^{\ominus}$ só dependem da temperatura e não da pressão. Para desenvolver esta equação usamos a equação de Gibbs-Helmholtz (Eq. 3.56) na forma

$$\frac{d(\Delta_r G^{\ominus}/T)}{dT} = -\frac{\Delta_r H^{\ominus}}{T^2}$$

na qual $\Delta_r H^\circ$ é a entalpia-padrão da reação na temperatura T. A combinação entre as duas equações dá a equação de van't Hoff, Eq. 6.21a. A segunda forma da equação é obtida observando-se que

$$\frac{d(1/T)}{dT} = -\frac{1}{T^2}, \quad \text{so} \quad dT = -T^2\, d(1/T)$$

Segue-se que a Eq. 6.21a pode ser reescrita como

$$-\frac{d\ln K}{T^2 d(1/T)} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

que se simplifica na Eq. 6.21b.

A Eq. 6.21a mostra que $d\ln K/dT < 0$ (e, portanto, que $dK/dT < 0$) numa reação exotérmica nas condições-padrão ($\Delta_r H^\circ < 0$). A derivada (o coeficiente angular) negativa significa que $\ln K$, e, portanto, o próprio K, diminui à medida que a temperatura se eleva. Então, como se disse anteriormente, no caso uma de uma reação exotérmica o equilíbrio se desloca no sentido oposto ao da formação dos produtos. O inverso acontece no caso de reações endotérmicas.

Ganha-se compreensão do fundamento termodinâmico deste comportamento quando se analisa a expressão $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$, escrita na forma $-\Delta_r G^\circ/T = -\Delta_r H^\circ/T + \Delta_r S^\circ$. Quando a reação é exotérmica, $-\Delta_r H^\circ/T$ corresponde a uma variação positiva da entropia das vizinhanças e favorece a formação dos produtos. Quando a temperatura se eleva, $-\Delta_r H^\circ/T$ diminui, e a elevação da entropia das vizinhanças tem um papel menos importante. Consequentemente, o equilíbrio fica menos deslocado para a direita (para os produtos). Quando a reação é endotérmica, o fator principal é a elevação da entropia do sistema reacional. A importância da variação desfavorável da entropia das vizinhanças é diminuída quando a temperatura é elevada (pois então $-\Delta_r H^\circ/T$ é menor) e a reação pode se deslocar no sentido dos produtos.

Essas observações têm uma base molecular que surge da distribuição de Boltzmann das moléculas sobre os níveis de energia acessíveis (*Fundamentos F.5a*). A Fig. 6.8a mostra a configuração típica dos níveis de energia de uma reação endotérmica. Quando a temperatura se eleva, a distribuição de Boltzmann se ajusta e as populações se alteram como mostra a figura. A alteração corresponde a um aumento da população nos estados de energia mais elevados à custa da população dos estados de energia menos elevados. Vemos então que os estados pertinentes às moléculas de B ficam mais ocupados do que os estados pertinentes às moléculas de A. Portanto, a população total dos estados de B aumenta, e as moléculas de B ficam mais abundantes na mistura reacional em equilíbrio. Inversamente, se a reação for exotérmica (Fig. 6.8b), a elevação de temperatura aumenta a ocupação dos estados pertinentes a A (que principiam em energia mais elevada) à custa da população dos estados de B, de modo que as moléculas dos reagentes ficam mais abundantes.

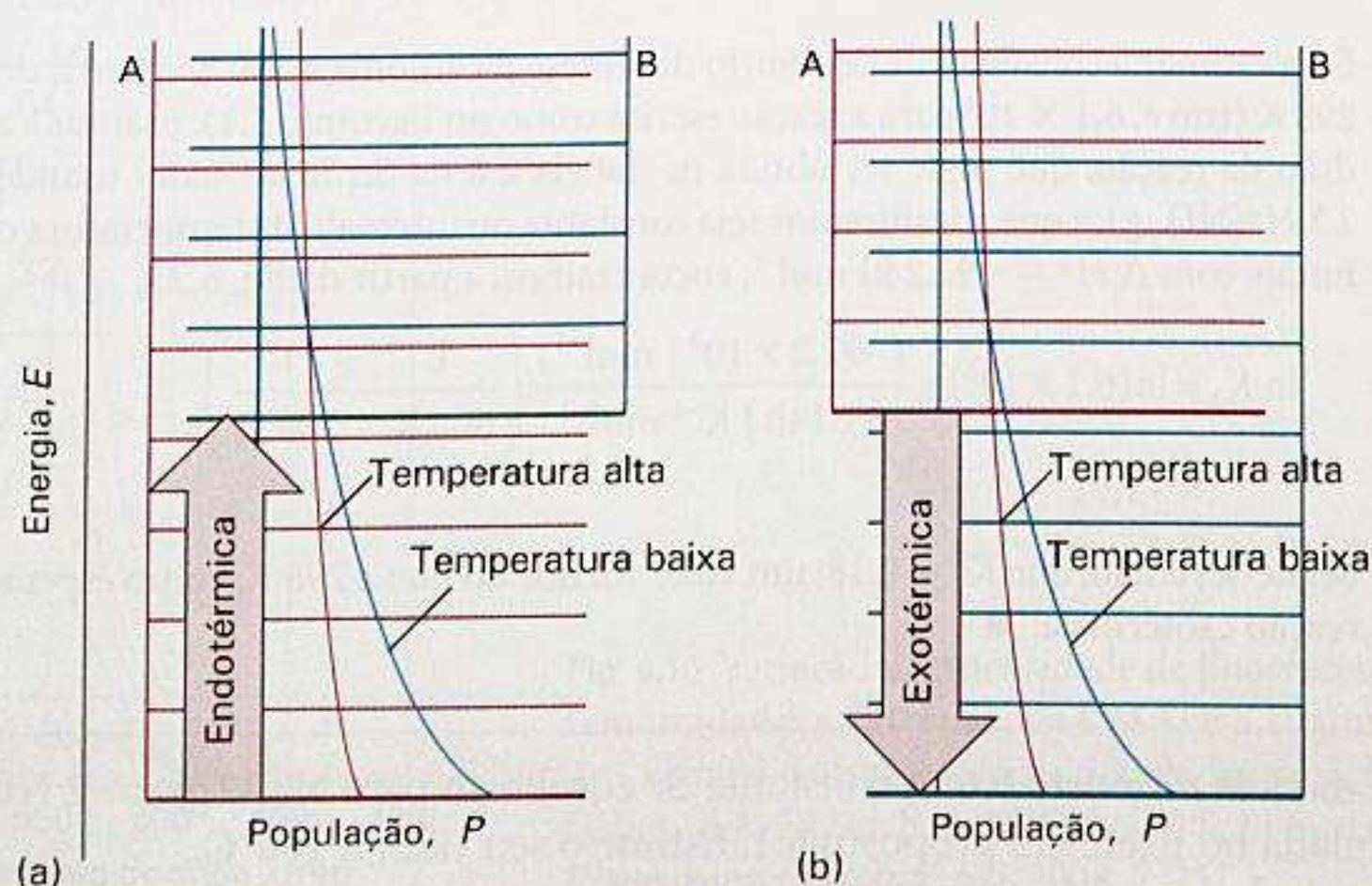



Fig. 6.8 O efeito da temperatura sobre um equilíbrio químico pode ser interpretado em termos da variação da distribuição de Boltzmann com a temperatura e o efeito desta modificação sobre a população de cada espécie. (a) Numa reação endotérmica, a população de B aumenta à custa da de A, quando a temperatura se eleva. (b) Numa reação exotérmica, o efeito é o inverso.

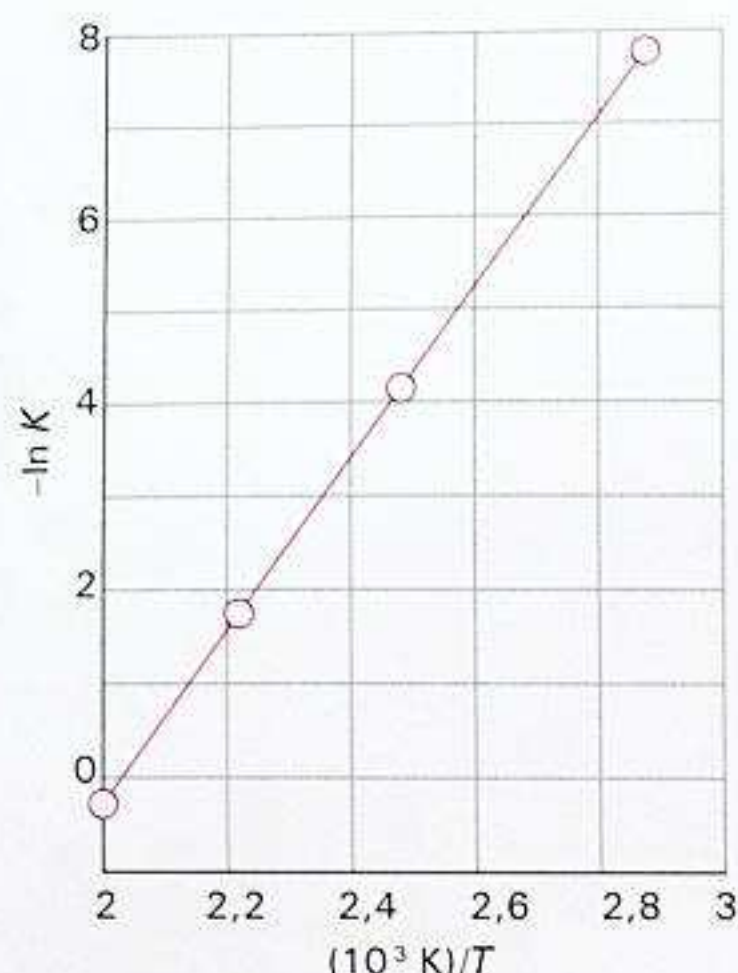



Fig. 6.9 Quando se faz o gráfico de $-\ln K$ contra $1/T$, os pontos alinham-se segundo uma reta com o coeficiente angular $\Delta_r H^\circ/R$. Este é um método não calorimétrico para a determinação de entalpias de reações.

Exemplo 6.3 *Medida da entalpia de reação*

Os dados da tabela seguinte mostram a variação, com a temperatura, da constante de equilíbrio da reação $Ag_2CO_3(s) \rightleftharpoons Ag_2O(s) + CO_2(g)$. Calcule a entalpia-padrão da reação de decomposição.

T/K	350	400	450	500
K	$3{,}98 \times 10^{-4}$	$1{,}41 \times 10^{-2}$	$1{,}86 \times 10^{-1}$	1,48

Método Vem, da Eq. 6.21b, que, na hipótese de a entalpia da reação ser independente da temperatura, o gráfico de $-\ln K$ contra $1/T$ deve ser uma linha reta com o coeficiente angular $\Delta_r H^\circ/R$.

Resposta Monta-se a seguinte tabela:

T/K	350	400	450	500
$(10^3\ \text{K})/T$	2,86	2,50	2,22	2,00
$-\ln K$	7,83	4,26	1,68	−0,39

Esses pontos estão representados graficamente na Fig. 6.9. O coeficiente angular da reta interpolada é $+9{,}6 \times 10^3$, de modo que

$$\Delta_r H^\circ = (+9{,}6 \times 10^3\ \text{K}) \times R = +80\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Exercício proposto 6.5 A constante de equilíbrio da reação $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$ é $4{,}0 \times 10^{24}$ a 300 K, $2{,}5 \times 10^{10}$ a 500 K e $3{,}0 \times 10^4$ a 700 K. Estime a entalpia da reação a 500 K. [−200 kJ mol⁻¹]

A dependência da constante de equilíbrio em relação à temperatura fornece um método não calorimétrico para a determinação de $\Delta_r H^\circ$. Uma desvantagem é que a entalpia de reação é realmente dependente da temperatura, de modo que não é esperado que o gráfico seja perfeitamente linear. Entretanto, a dependência da temperatura é fraca em muitos casos, e, por isso, o gráfico mostra uma linha reta razoável. Na prática, o método não é muito preciso, mas, frequentemente, é o único método disponível.

(b) O valor de *K* em diferentes temperaturas

Para achar o valor da constante de equilíbrio na temperatura T_2 em termos do seu valor K_1 na temperatura T_1, integramos a Eq. 6.21b entre essas duas temperaturas:

$$\ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{1}{R}\int_{1/T_1}^{1/T_2} \Delta_r H^\circ \mathrm{d}(1/T) \tag{6.22}$$

Se admitirmos que $\Delta_r H^\circ$ varia pouco com a temperatura no intervalo de integração, podemos retirá-la para fora da integral. Obtemos então que

$$\ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \tag{6.23}$$

Dependência de *K* em relação à temperatura

• Uma breve ilustração

Para estimar a constante de equilíbrio da síntese da amônia a 500 K a partir do seu valor a 298 K (isto é, $6{,}1 \times 10^5$ para a reação escrita como no Exemplo 6.1), usamos a entalpia-padrão da reação, que pode ser obtida na Tabela 2.8 na *Seção de dados* usando-se $\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(NH_3,g)$, e que admitiremos seja constante no intervalo de temperatura considerado. Então, com $\Delta_r H^\circ = -92{,}2$ kJ mol⁻¹, encontramos, a partir da Eq. 6.23,

$$\ln K_2 = \ln(6{,}1 \times 10^5) - \frac{(-92{,}2 \times 10^3\ \text{J mol}^{-1})}{8{,}3145\ \text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1}}\left(\frac{1}{500\ \text{K}} - \frac{1}{298\ \text{K}}\right)$$
$$= -1{,}71$$

Segue-se, então, que $K_2 = 0{,}18$, um valor menor do que a 298 K, como esperado para esta reação exotérmica. •

Exercício proposto 6.6 A constante de equilíbrio para $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$ foi calculada no Exercício proposto 6.1. Estime o seu valor a 100°C. [15]

IMPACTO NA TECNOLOGIA

I6.2 Química supramolecular

Há atualmente um interesse considerável em agregados de moléculas que são pequenos demais para serem encarados como matéria macroscópica, mas grandes demais para serem vistos como moléculas individuais: este é o domínio da química supramolecular. Agregados e macromoléculas surfactantes supramoleculares são sistemas hospedeiros comuns utilizados para solubilizar moléculas-hóspede aproveitando as forças intermoleculares. Muitas aplicações utilizam esses meios organizados para encapsular moléculas pequenas, criando um sistema hóspede-hospedeiro no qual o novo microambiente em que se encontra o hóspede modifica substancialmente as suas propriedades. Ciclodextrinas, por exemplo, oligômeros em forma de anel compostos de unidades de glicopiranose. Uma molécula de ciclodextrina tem um exterior hidrofílico e um interior hidrofóbico que rapidamente forma complexos de inclusão com moléculas-hóspede apolares. A solubilização do hóspede no interior da ciclodextrina é governada por uma constante de equilíbrio dependente da temperatura, que pode ser estudada construindo-se um gráfico de van't Hoff para determinar as propriedades termodinâmicas do processo de formação do complexo.

A molécula-hóspede frequentemente possui propriedades espectroscópicas, como sua absorção e comprimentos de onda e intensidades de fluorescência (Capítulo 13), que permitem que a extensão do encapsulamento seja medida. Por exemplo, por razões explicadas na Seção 13.4b, o comprimento de onda e a intensidade de fluorescência do pigmento da chalcona DMATP (**4**) são muito sensíveis à polaridade do meio em que se encontra o pigmento. O espectro de emissão da água é centrado em 559 nm, mas quando o pigmento é incorporado no interior hidrofóbico da β-ciclodextrina (a macromolécula formada por sete unidades de glicopiranose), a emissão se desloca para 543 nm (Fig. 6.10). A incorporação do pigmento à macromolécula também aumenta significativamente a intensidade de emissão por fluorescência do DMATP. A constante de equilíbrio para a formação de um complexo de inclusão 1:1 que consiste em uma molécula de DMATP em uma cavidade de β-ciclodextrina pode ser calculada a partir de um gráfico de $1/(I_f - I_f^o)$ *contra* $1/[\mathrm{CD}]$:

$$\frac{1}{I_f - I_f^o} = \frac{1}{I_f^\infty - I_f^o} + \frac{1}{(I_f^\infty - I_f^o)K_{eq}[\mathrm{CD}]}$$

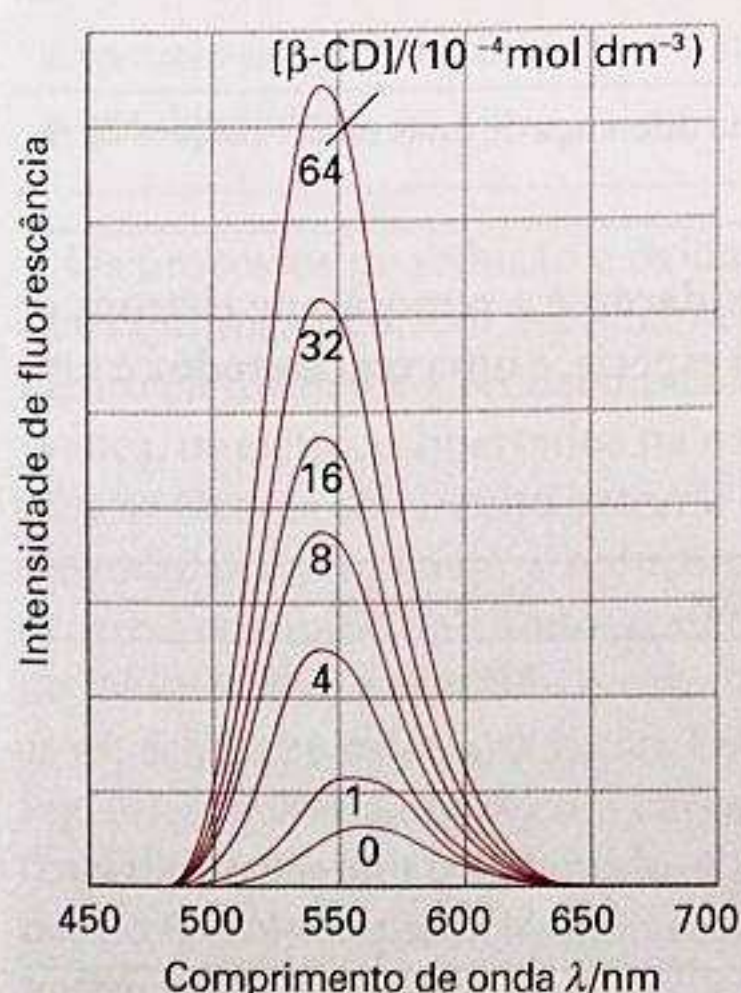
Equação de Benesi-Hildebrand

4 DMATP

Fig. 6.10 Variação da intensidade de fluorescência (em unidades arbitrárias) de DMATP a 10 μmol dm^{-3} com a concentração de β-ciclodextrina. (M. Gaber, T. A. Fayed, S. A. El-Daly e Y. S. El-Sayed, *Photochem. Photobiol. Sci.* 2008, 7, 257.)

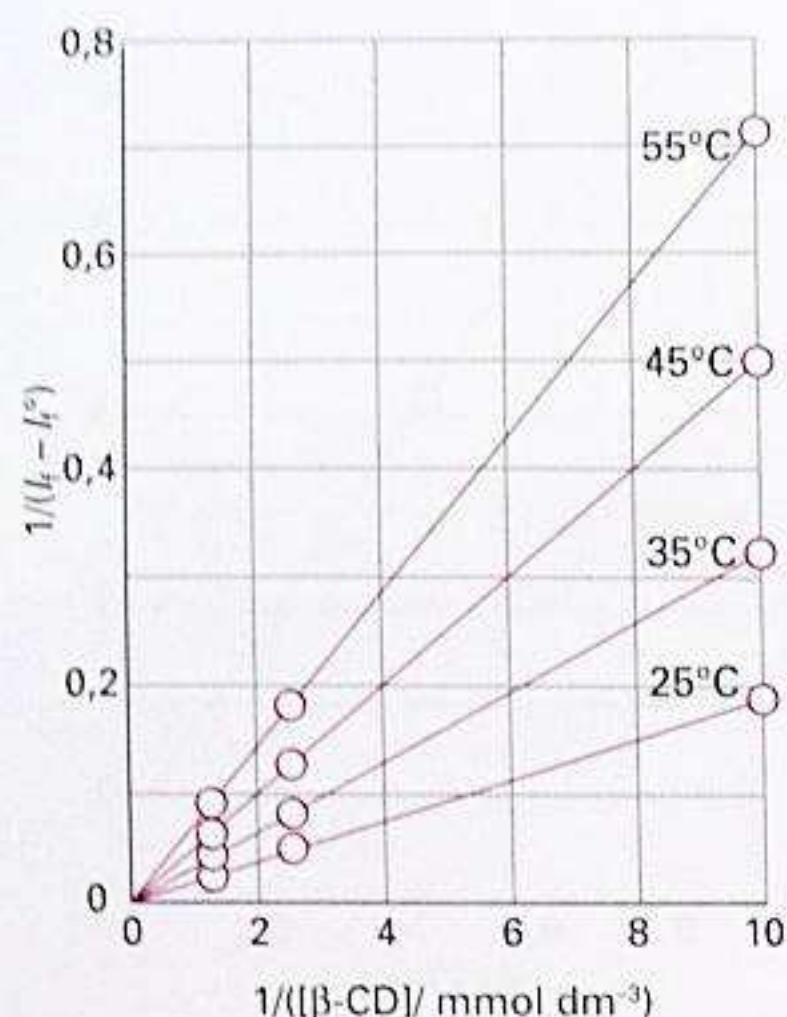



Fig. 6.11 Gráficos de Benesi-Hildebrand da intensidade de fluorescência do complexo de inclusão DMATP/β-CD a 543 nm em várias temperaturas como uma função da concentração de β-ciclodextrina (baseados na referência para a Fig. 6.10).

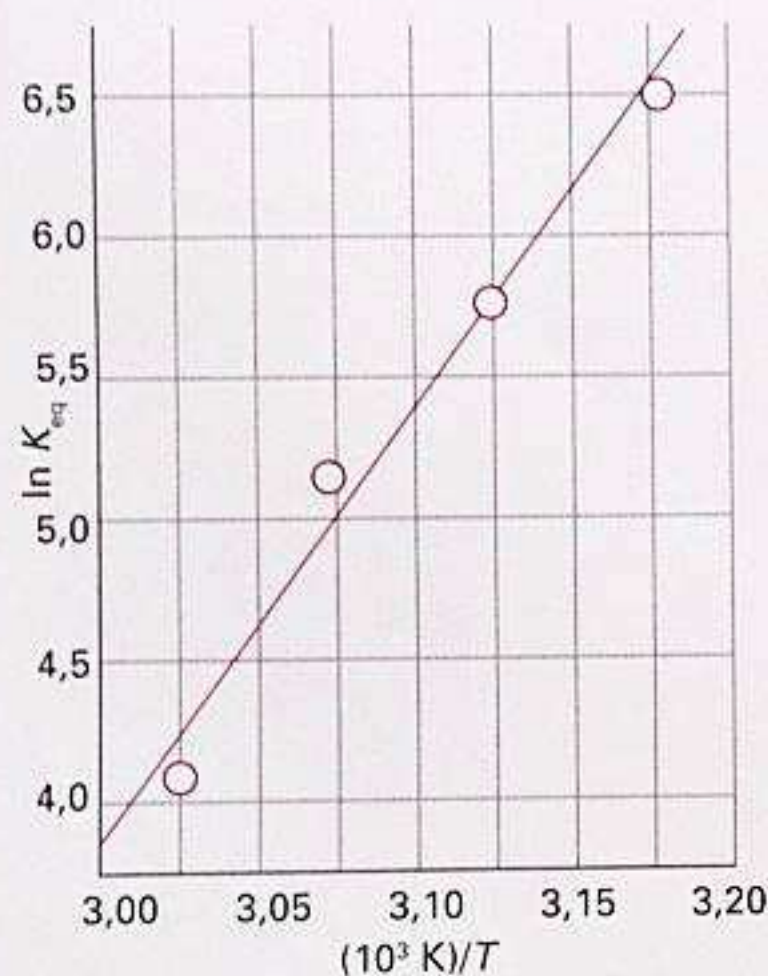



Fig. 6.12 Gráfico de van't Hoff para o equilíbrio DMATP/β-CD (baseado na referência para a Fig. 6.10).

Nesta equação, I_f é a intensidade de fluorescência a 543 nm para uma dada concentração [CD] de ciclodextrina; I_f° é a intensidade de fluorescência naquele comprimento de onda na ausência do hóspede; e I_f^∞ é a intensidade de emissão da fluorescência quando todas as moléculas de DMATP em uma concentração fixa estiverem complexadas com hospedeiros.

Para o DMATP/β-CD (Fig. 6.11), a constante de equilíbrio diminui com o aumento da temperatura, com K_{eq} = 682, 326, 170 e 59 a 25, 35, 45 e 55°C, respectivamente. O gráfico de van't Hoff correspondente, de ln K_{eq} contra $1/T$, dá uma linha reta (Fig. 6.12), a partir da qual pode ser inferido que a entalpia e a entropia-padrão de formação do complexo valem −64,7 kJ mol^{-1} e −162,3 J K^{-1} mol^{-1}, respectivamente. O processo de complexação altamente exotérmico é consistente com a afinidade da molécula hidrofóbica de DMATP pela cavidade da ciclodextrina. A variação global negativa da entropia pelo encapsulamento do hóspede é esperada em consequência do movimento restrito do hóspede dentro da cavidade do hospedeiro. A expulsão de moléculas de água da cavidade da ciclodextrina à medida que o DMATP é aprisionado dá origem a uma contribuição positiva para as moléculas de água, mas o valor dessa variação é significativamente menor que a diminuição de entropia do hóspede DMATP. Ainda assim, a variação global de entropia para a formação do complexo de inclusão 1:1 é mais negativa do que é normalmente observado para sistemas contendo ciclodextrina; isso sugere que o hospedeiro CD também sofre um movimento restrito no processo de formação do complexo. Assim, a análise de van't Hoff da formação do complexo não somente fornece os parâmetros termodinâmicos típicos para o processo, como também esclarece o processo em nível molecular.

Eletroquímica de equilíbrio

A discussão apresentada foi geral e se aplica a qualquer reação. Um caso especial de enorme importância fundamental, tecnológica e econômica diz respeito às reações que ocorrem em células eletroquímicas. Adicionalmente, a possibilidade de se fazerem medidas muito precisas de diferença de potencial ("voltagem") indica que os métodos eletroquímicos podem ser usados para determinar propriedades termodinâmicas de reações que talvez sejam inacessíveis através de outros métodos.

Uma **célula eletroquímica** é constituída por dois **eletrodos**, ou condutores metálicos, em contato com um **eletrólito**, um condutor iônico (que pode ser uma solução, um líquido ou um sólido). Um eletrodo e o eletrólito com que está em contato constituem o **compartimento eletródico**. Os dois eletrodos podem partilhar o mesmo compartimento. As diversas espécies de eletrodos estão resumidas na Tabela 6.1. Quando um "metal inerte" é parte do eletrodo, o seu papel é, exclusivamente, de uma fonte ou sumidouro de elétrons. Ele não participa da reação, embora possa ser um catalisador da reação. Se os eletrólitos forem diferentes, os dois compartimentos podem ser unidos por uma **ponte salina**, que é um tubo contendo uma solução concentrada de eletrólito (quase sempre cloreto de potássio num gel de ágar). A ponte salina completa o circuito elétrico e possibilita a operação da célula. Uma **pilha galvânica** é uma célula eletroquímica que produz eletricidade como resultado de uma reação espontânea que ocorre dentro dela. Uma **célula eletrolítica** é uma célula eletroquímica na qual uma reação não espontânea é induzida por uma fonte de corrente externa.

6.5 Meias-reações e eletrodos

Ponto fundamental **Uma reação redox é expressa como uma diferença de duas meias-reações de redução; cada uma define um par redox.**

Sabe-se, dos cursos de química elementar, que a **oxidação** é a remoção de elétrons de uma espécie, a **redução** é a adição de elétrons a uma espécie, e uma **reação redox** é uma

Tabela 6.1 Tipos de eletrodos

Tipo do eletrodo	Notação	Par redox	Meia-reação
Metal/íon do metal	$M(s)\|M^+(aq)$	M^+/M	$M^+(aq) + e^- \rightarrow M(s)$
Eletrodo a gás	$Pt(s)\|X_2(g)\|X^+(aq)$	X^+/X_2	$X^+(aq) + e^- \rightarrow \frac{1}{2}X_2(g)$
	$Pt(s)\|X_2(g)\|X^-(aq)$	X_2/X^-	$\frac{1}{2}X_2(g) + e^- \rightarrow X^-(aq)$
Metal/sal insolúvel	$M(s)\|MX(s)\|X^-(aq)$	$MX/M,X^-$	$MX(s) + e^- \rightarrow M(s) + X^-(aq)$
Redox	$Pt(s)\|M^+(aq),M^{2+}(aq)$	M^{2+}/M^+	$M^{2+}(aq) + e^- \rightarrow M^+(aq)$

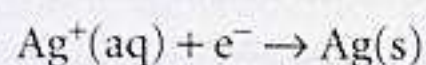
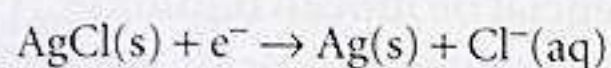
reação em que há transferência de elétrons de uma espécie química para outra. A transferência de elétrons pode ser acompanhada por outros eventos, tal como a transferência de átomos ou de íons, mas o efeito resultante é a transferência de elétrons e, por isso, a modificação do número de oxidação de um elemento. O **agente redutor** (ou *redutor*) é o doador de elétrons, e o **agente oxidante** (ou *oxidante*) é o receptor de elétrons. Também deve ser familiar que qualquer reação redox pode ser expressa como a diferença entre duas **meias-reações** de redução, reações idealizadas que mostram o ganho de elétrons. Mesmo reações que não são reações redox podem ser frequentemente representadas como a diferença entre duas meias-reações de redução. As espécies reduzida e oxidada em uma meia-reação formam um **par redox.** Em geral escrevemos um par redox como Ox/Red e a meia-reação de redução correspondente como

$$Ox + \nu e^- \rightarrow Red \qquad (6.24)$$

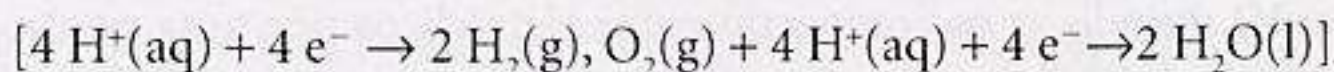
• Uma breve ilustração

A dissolução do cloreto de prata em água $AgCl(s) \rightarrow Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$, que não é uma reação redox, pode ser representada como a diferença entre as duas meias-reações de redução vistas a seguir:

$$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$$

$$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$$

Os pares redox são $AgCl/Ag,Cl^-$ e Ag^+/Ag, respectivamente. •

Exercício proposto 6.7 Exprima a reação de formação da H_2O a partir do H_2 e do O_2, em solução ácida (uma reação redox) como a diferença de duas meias-reações de redução.

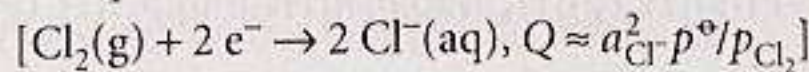
[$4\,H^+(aq) + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2(g)$, $O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2O(l)$]

Veremos que é conveniente, em muitas circunstâncias, exprimir a composição de um compartimento eletródico em termos do quociente reacional, Q, da meia-reação correspondente. Este quociente é definido da mesma forma que o quociente reacional da reação global, mas ignoram-se os elétrons, pois a eles não se atribui nenhum estado.

• Uma breve ilustração

O quociente reacional da redução do O_2 formando H_2O em solução ácida, $O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2\,H_2O(l)$, é

$$Q = \frac{a_{H_2O}^2}{a_{H^+}^4 a_{O_2}} \approx \frac{p^\ominus}{a_{H^+}^4 p_{O_2}}$$

As aproximações usadas na segunda igualdade são a atividade da água igual a 1 (pois a solução é diluída e, consequentemente, a água é quase pura) e a consideração de comportamento de gás perfeito para o oxigênio, de modo que $a_{O_2} \approx p_{O_2}/p^\ominus$. •

Exercício proposto 6.8 Escreva a meia-reação e o quociente reacional para o eletrodo a gás de cloro. [$Cl_2(g) + 2\,e^- \rightarrow 2\,Cl^-(aq)$, $Q \approx a_{Cl^-}^2 p^\ominus/p_{Cl_2}$]

Os processos de redução e oxidação responsáveis pela reação global em uma célula eletroquímica ocorrem espacialmente separados. A oxidação se passa num compartimento eletródico e a redução passa no outro compartimento. À medida que a reação avança, os elétrons libertados na oxidação $Red_1 \rightarrow Ox_1 + \nu e^-$ em um eletrodo deslocam-se através do circuito externo e entram na célula através do outro eletrodo. Neste eletrodo eles propiciam a redução: $Ox_2 + \nu e^- \rightarrow Red_2$. O eletrodo onde a oxidação ocorre é chamado de **anodo**; o eletrodo em que a redução ocorre é chamado de **catodo.** Numa pilha galvânica, o catodo tem um potencial mais elevado do que o anodo: as espécies que sofrem redução, Ox_2, retiram elétrons do eletrodo metálico (o catodo, Fig. 6.13) que fica então com carga positiva em excesso (o que corresponde a um potencial elétrico alto). No anodo, a oxidação é o resultado da transferência de elétrons para o eletrodo, que fica então com excesso de carga negativa (correspondendo a um potencial elétrico baixo).

Elétrons
Anodo
Catodo
Oxidação
Redução

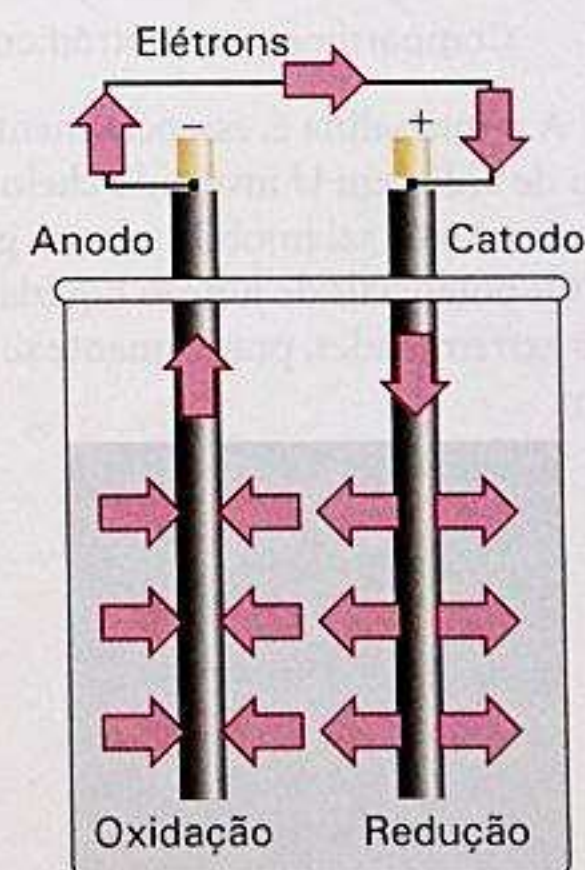



Fig. 6.13 Quando uma reação espontânea ocorre em uma pilha galvânica, os elétrons saem de um eletrodo (o sítio da oxidação, o anodo) e são recolhidos no outro eletrodo (o sítio da redução, o catodo), de modo que há um fluxo de elétrons que pode ser aproveitado para gerar trabalho. Observe que o sinal + do catodo pode ser interpretado como indicando o eletrodo em que os elétrons entram na pilha, e o sinal – do anodo como o do eletrodo em que os elétrons saem da pilha.

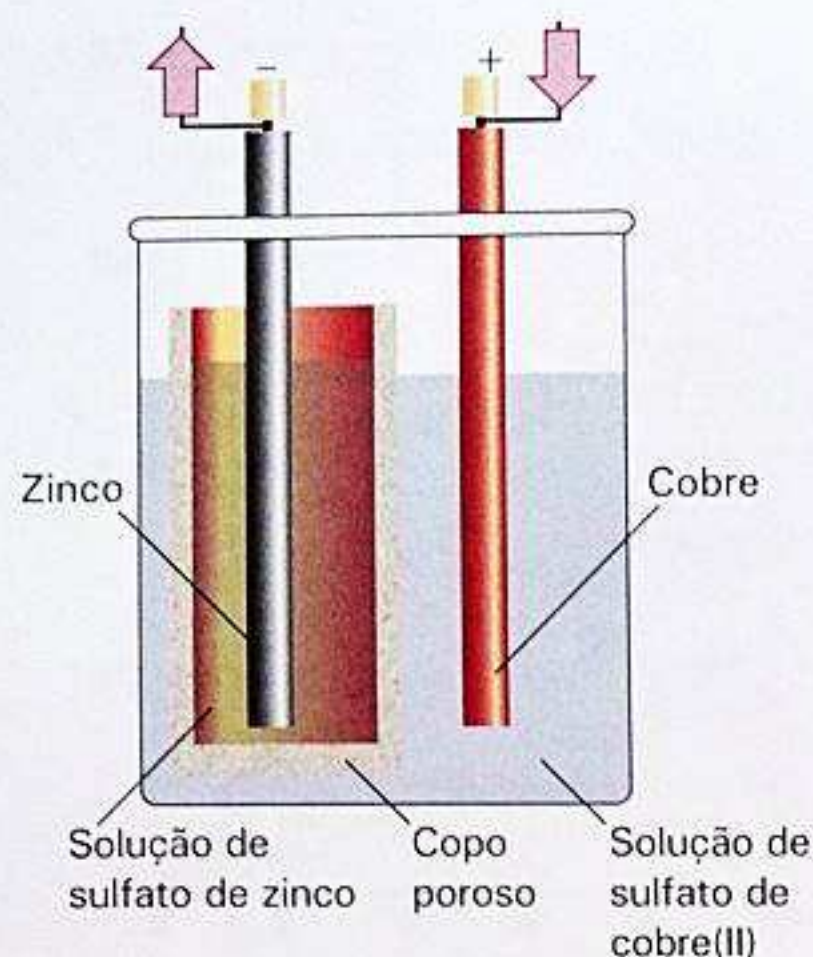



Fig. 6.14 Uma versão da pilha de Daniell. O eletrodo de cobre é o catodo e o de zinco é o anodo. Os elétrons saem da pilha pelo zinco e entram pelo eletrodo de cobre.

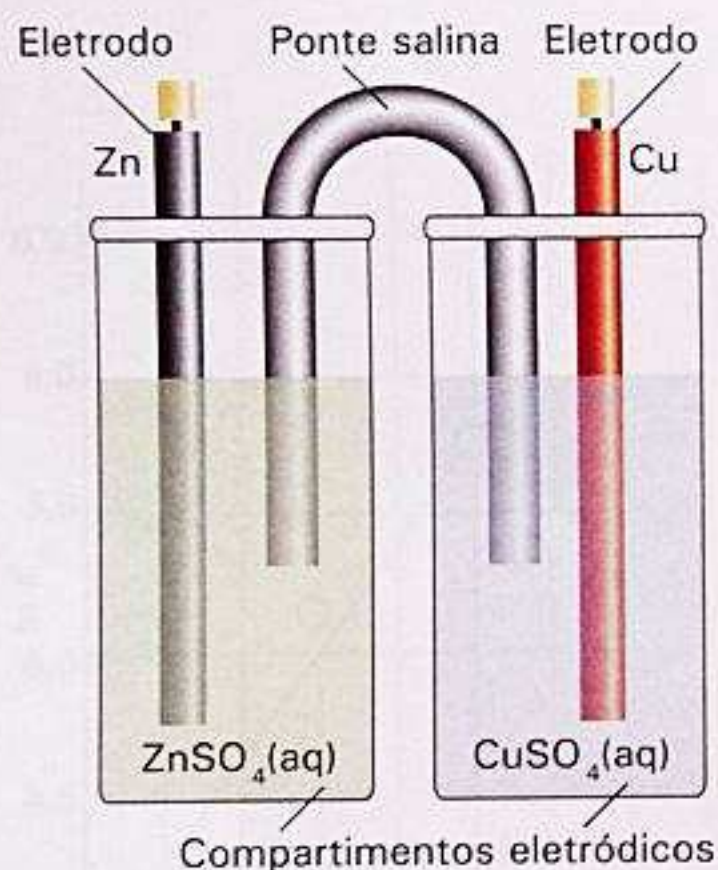



Fig. 6.15 A ponte salina é, essencialmente, um tubo de vidro em U invertido cheio de uma solução de sal imobilizada em gel de ágar. Os potenciais de junção líquida, nas duas extremidades, praticamente se cancelam.

6.6 Tipos de pilhas

Pontos fundamentais Pilhas galvânicas são classificadas como pilhas de concentração no eletrólito e no eletrodo. (a) Um potencial de junção líquida surge na junção de duas soluções eletrolíticas. (b) A notação da pilha especifica a estrutura da pilha.

O tipo mais simples de pilha tem um eletrólito comum aos dois eletrodos (como na Fig. 6.13). Em alguns casos, os eletrodos têm que ser mergulhados em eletrólitos diferentes, como na "pilha de Daniell" na qual o par redox em um eletrodo é Cu^{2+}/Cu e no outro eletrodo é Zn^{2+}/Zn (Fig. 6.14). Numa **pilha de concentração no eletrólito**, os compartimentos eletródicos são idênticos, exceto no que diz respeito à concentração do eletrólito. Nas **pilhas de concentração nos eletrodos**, são os próprios eletrodos que têm concentrações diferentes, seja por serem eletrodos a gás operando a pressões diferentes, seja por serem amálgamas (soluções em mercúrio) com concentrações diferentes.

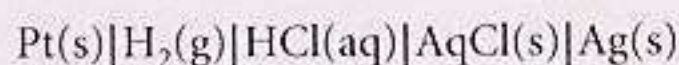
(a) Potenciais de junção líquida

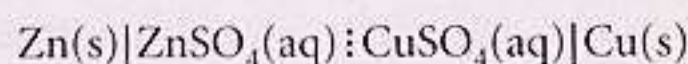
Numa pilha em que há contato entre duas soluções de eletrólitos diferentes, como na pilha de Daniell, há uma fonte adicional de diferença de potencial elétrico entre as interfaces dos dois eletrólitos. Este potencial é chamado de **potencial de junção líquida**, E_{jl}. Outro exemplo de um potencial de junção é o que existe entre soluções de ácido clorídrico de concentrações diferentes. Na junção, os íons H^+ móveis difundem-se para a solução mais diluída. Os íons Cl^- também se difundem, mas, por serem mais volumosos, o fazem inicialmente mais lentamente, o que provoca uma diferença de potencial na junção. Depois de um determinado tempo, durante o qual o potencial varia, os íons se difundem com a mesma velocidade e a diferença de potencial se estabiliza. As pilhas de concentração nos eletrólitos sempre têm junção líquida; as pilhas de concentração nos eletrodos não.

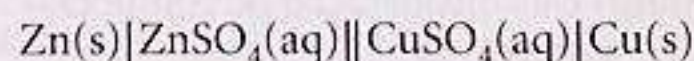
A contribuição da junção líquida para o potencial pode ser reduzida (a cerca de 1 a 2 mV) unindo-se os compartimentos eletródicos por uma ponte salina (Fig. 6.15). A razão do êxito da ponte salina é que os potenciais de junção líquida nas duas extremidades são praticamente independentes das concentrações das duas soluções diluídas, o que provoca quase que o cancelamento de um pelo outro.

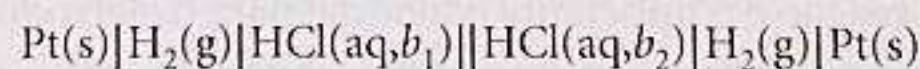
(b) Notação

Na notação das pilhas eletroquímicas, as interfaces entre as fases são simbolizadas por uma barra vertical. Por exemplo,

$$\mathrm{Pt(s)|H_2(g)|HCl(aq)|AgCl(s)|Ag(s)}$$

Uma junção líquida é simbolizada por ⁝, e assim a pilha da Fig. 6.14 é representada por

$$\mathrm{Zn(s)|ZnSO_4(aq)}\,\vdots\,\mathrm{CuSO_4(aq)|Cu(s)}$$

Um par de linhas verticais, ||, simboliza uma interface em que se admite a eliminação do potencial de junção. Assim a pilha da Fig. 6.15 é representada por

$$\mathrm{Zn(s)|ZnSO_4(aq)||CuSO_4(aq)|Cu(s)}$$

Um exemplo de uma pilha de concentração no eletrólito, no qual se admite que o potencial de junção líquida foi eliminado, é

$$\mathrm{Pt(s)|H_2(g)|HCl}(\mathrm{aq},b_1)\mathrm{||HCl}(\mathrm{aq},b_2)\mathrm{|H_2(g)|Pt(s)}$$

6.7 O potencial da pilha

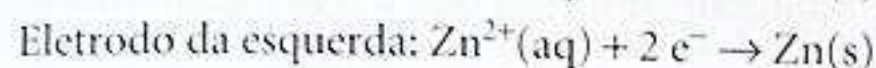
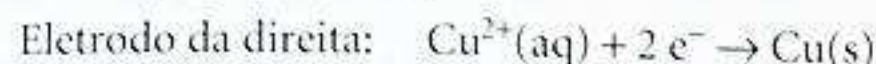
Pontos fundamentais (a) A equação de Nernst relaciona o potencial da pilha à composição da mistura de reação. (b) O potencial-padrão da pilha pode ser usado para calcular a constante de equilíbrio da reação da pilha.

A corrente produzida por uma pilha galvânica provém da reação química espontânea que se passa no seu interior. A **reação da pilha** é representada admitindo-se que o eletrodo da direita é o catodo e, portanto, que a reação neste eletrodo é uma redução. veremos, um pouco adiante, como prever se o eletrodo da direita é realmente o catodo; se for, a reação da pilha é espontânea no sentido em que for escrita. Se o eletrodo da esquerda for o catodo, a reação espontânea da pilha tem o sentido inverso da que for escrita.

Para descobrir a reação da pilha correspondente à sua representação simbólica, determinamos, inicialmente, a meia-reação no eletrodo da direita como uma redução

(pois admitimos que a reação é, por hipótese, espontânea). Depois, subtraímos desta a meia-reação de redução do eletrodo da esquerda (pois por hipótese este é o sítio da oxidação). Assim, na pilha $Zn(s)|ZnSO_4(aq)||CuSO_4\ (aq)|Cu(s)$ os dois eletrodos e as suas meias-reações de redução são

Eletrodo da direita: $Cu^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightarrow Cu(s)$

Eletrodo da esquerda: $Zn^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightarrow Zn(s)$

Assim, a reação global da pilha é a diferença:

$$Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \rightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$$

(a) A equação de Nernst

Uma pilha na qual a reação global não tenha atingido o equilíbrio químico pode efetuar trabalho elétrico à medida que a reação avança e impele elétrons através do circuito externo. O trabalho proporcionado pela transferência de certa quantidade de elétrons depende da diferença de potencial elétrico entre os dois eletrodos da pilha. Quando o potencial da pilha é grande, um certo número de elétrons que se transfira de um para o outro eletrodo pode realizar grande quantidade de trabalho elétrico. Quando o potencial da pilha é pequeno, o mesmo número de elétrons transferidos só realiza pequena quantidade de trabalho. Uma pilha cuja reação global tenha atingido o equilíbrio químico não pode efetuar trabalho, e então o potencial da pilha é zero.

Como vimos na Seção 3.5e, o trabalho extra, máximo, é dado pela Eq. 3.41b ($w_{e,máx} = \Delta G$). Em eletroquímica, o trabalho extra é o trabalho elétrico, o sistema é a pilha, e ΔG é a energia de Gibbs de reação da pilha, $\Delta_r G$. O trabalho máximo é realizado quando o processo ocorre reversivelmente. Desta forma, para obtermos dados termodinâmicos a partir de medidas do trabalho que uma pilha pode fazer, devemos nos assegurar de que a operação da pilha seja reversível. Além disso, vimos na Seção 6.1a que a energia de Gibbs da reação é na realidade uma propriedade relacionada a uma determinada composição específica da mistura reacional. Portanto, para medir $\Delta_r G$, devemos garantir que a pilha esteja operando reversivelmente numa certa composição constante. Essas condições são alcançadas, aproximadamente, quando se mede o potencial da pilha equilibrado pelo potencial oposto de uma fonte externa, de modo que a reação da pilha possa ocorrer reversivelmente, a composição seja constante e nenhuma corrente circule através da pilha. Nesta situação a reação da pilha pode ocorrer num ou noutro sentido, infinitesimalmente, mas na realidade não ocorre. A diferença de potencial assim medida é denominada **potencial da pilha**, E_{pilha}, da pilha.

Uma nota sobre a boa prática O potencial da pilha era denominado *força eletromotriz* (fem) da pilha, denominação ainda muito utilizada. A IUPAC prefere o nome "potencial da pilha" porque é uma diferença de potencial e não uma força.

Como mostramos na *Justificativa* a seguir, a relação entre a energia de Gibbs de reação e o potencial da pilha é

$$-\nu F E_{pilha} = \Delta_r G \qquad \text{O potencial da pilha} \qquad (6.25)$$

no qual F é a constante de Faraday, $F = eN_A$, e ν é o coeficiente estequiométrico dos elétrons nas meias-reações em que a pilha pode ser dividida. Esta equação é a ligação fundamental entre as medidas elétricas por um lado e as propriedades termodinâmicas por outro. Ela será a base de toda a exposição que vem a seguir.

Justificativa 6.3 *A relação entre o potencial da pilha e a energia de Gibbs de reação*

Consideremos a variação de G quando a reação da pilha avança de um infinitésimo $d\xi$, numa certa composição. A partir da *Justificativa 6.1*, podemos escrever (a uma temperatura e pressão constantes)

$$dG = \Delta_r G d\xi$$

O trabalho (elétrico) máximo, diferente do de expansão, que a reação pode realizar ao avançar de $d\xi$, a uma pressão e temperatura constantes, é, portanto,

$$dw_e = \Delta_r G d\xi$$

Este trabalho é infinitesimal e a composição do sistema fica praticamente constante quando ele ocorre.

Imaginemos que a reação avance de $d\xi$; então $\nu d\xi$ elétrons devem passar (pelo circuito externo) do anodo para o catodo. A carga total transferida entre os eletrodos é então $-\nu eN_A d\xi$ (pois $\nu d\xi$ é a quantidade de elétrons e a carga por mol de elétrons é $-eN_A$). Então, a carga

Fig. 6.16 Uma reação espontânea avança no sentido da energia de Gibbs decrescente. Quando expressa em termos do potencial de uma pilha, o sentido da mudança espontânea é função do potencial da pilha, E_{pilha}. A reação é espontânea no sentido da equação (isto é, no sentido da esquerda para a direita na figura) quando $E_{pilha} > 0$ e no sentido inverso quando $E_{pilha} < 0$. Quando a reação da pilha está em equilíbrio, o potencial da pilha é zero.

total transportada é $-\nu F d\xi$, uma vez que $F = eN_A$. O trabalho efetuado quando uma carga infinitesimal $-\nu F d\xi$ se desloca do anodo para o catodo é igual ao produto da carga pela diferença de potencial E_{pilha} (veja a Tabela 2.1):

$$dw_e = -\nu F E_{pilha} d\xi$$

Quando igualamos esta expressão com a anterior ($dw_e = \Delta_r G d\xi$), o avanço infinitesimal $d\xi$ se cancela e obtemos a Eq. 6.25.

Segue-se, da Eq. 6.25, que, se a energia de Gibbs da reação for conhecida em uma certa composição, é possível calcular o potencial da pilha nesta composição. Veja que uma energia de Gibbs de reação negativa, que corresponde a uma reação espontânea na pilha, leva a um potencial positivo para a pilha. Outra maneira de analisar a Eq. 6.25 é observar que a força motriz de uma pilha (isto é, seu potencial) é proporcional à derivada (ao coeficiente angular) da energia de Gibbs em relação ao grau de avanço da reação. É razoável que uma reação que esteja longe do equilíbrio (quando o coeficiente angular tem um valor bem diferente de zero) tenha forte tendência a impelir elétrons através do circuito externo (Fig. 6.16). Quando o coeficiente angular se aproxima de zero (e a reação da pilha se aproxima do equilíbrio), o potencial da pilha é pequeno.

• Uma breve ilustração

A Eq. 6.25 fornece um método para a medida da energia de Gibbs de reação em uma composição qualquer da mistura reacional: simplesmente medimos o potencial da pilha e convertemos o valor obtido em $\Delta_r G$. Por sua vez, se conhecemos o valor de $\Delta_r G$ em uma determinada composição, então podemos obter o potencial da pilha. Por exemplo, se $\Delta_r G = -1 \times 10^2$ kJ mol⁻¹ e $\nu = 1$, então

$$E_{pilha} = -\frac{\Delta_r G}{\nu F} = -\frac{(-1 \times 10^5 \text{ J mol})}{1 \times (9{,}6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1})} = 1 \text{ V}$$

em que usamos a relação 1 J = 1 C V. •

Podemos ir mais adiante e relacionar o potencial da pilha com as atividades dos participantes da reação da pilha. Sabemos que a energia de Gibbs de reação está relacionada à composição da mistura reacional pela Eq. 6.10 ($\Delta_r G = \Delta_r G^{\circ} + RT \ln Q$). Segue-se, dividindo ambos os lados da equação por $-\nu F$, que

$$E_{pilha} = -\frac{\Delta_r G^{\circ}}{\nu F} - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$$

A primeira parcela do lado direito escreve-se como

$$E^{\circ}_{pilha} = -\frac{\Delta_r G^{\circ}}{\nu F} \qquad \text{Definição de potencial-padrão da pilha} \qquad [6.26]$$

e é chamada de **potencial-padrão da pilha**. Ou seja, o potencial-padrão é a energia de Gibbs padrão de reação expressa como um potencial (em volts). Vem então que

$$E_{pilha} = E^{\circ}_{pilha} - \frac{RT}{\nu F} \ln Q \qquad \text{Equação de Nernst} \qquad (6.27)$$

Esta equação, que dá o potencial da pilha em termos da composição do sistema reacional, é denominada **equação de Nernst**. A dependência entre o potencial da pilha e a composição, prevista por esta equação, está resumida na Fig. 6.17. Uma importante aplicação da equação de Nernst é a determinação do pH de uma solução e, com uma escolha adequada de eletrodos, da concentração de outros íons (*Impacto I6.3*).

Vemos, pela Eq. 6.27, que o potencial-padrão da pilha (que ocupará brevemente o papel central da exposição) pode ser interpretado como o potencial da pilha quando todos os reagentes e produtos estiverem nos seus respectivos estados-padrão, pois então todas as atividades são iguais a 1, de modo que $Q = 1$ e $\ln Q = 0$. Entretanto, não se deve perder de vista, em todas as aplicações, que o potencial-padrão é simplesmente uma forma camuflada da energia de Gibbs padrão de reação (Eq. 6.26).

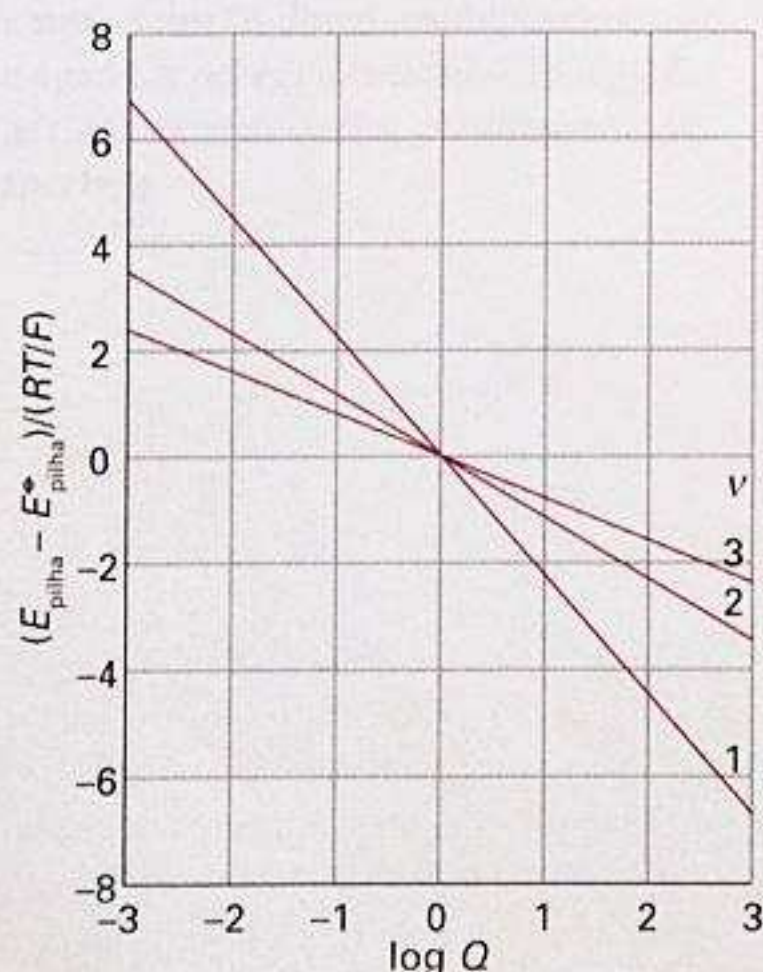



Fig. 6.17 Variação do potencial da pilha com o valor do quociente reacional da reação da pilha, para diferentes valores de ν (o número de elétrons transferidos). A 298 K, RT/F = 25,69 mV, de modo que a escala vertical refere-se a múltiplos deste valor.

• **Uma breve ilustração**

Uma vez que $RT/F = 25{,}7$ mV, a 25°C, uma forma prática da equação de Nernst é

$$E_{\text{pilha}} = E^{\circ}_{\text{pilha}} - \frac{25{,}7\text{ mV}}{\nu}\ln Q$$

Segue-se então que, para uma reação que tem $\nu = 1$, se Q aumentar por um fator de 10, então o potencial diminui de 59,2 mV. •

(b) Pilhas em equilíbrio

Um caso especial da equação de Nernst tem grande importância na eletroquímica e fornece uma ligação com a primeira parte deste capítulo. Imaginemos que a reação da pilha tenha atingido o equilíbrio. Então $Q = K$, na qual K é a constante de equilíbrio da reação da pilha. Uma reação química em equilíbrio, porém, não pode efetuar trabalho, e, consequentemente, ela gera uma diferença de potencial nula entre os eletrodos da pilha galvânica correspondente. Portanto, se fizermos E pilha = 0 e $Q = K$ na equação de Nernst, teremos

$$\ln K = \frac{\nu F E^{\circ}_{\text{pilha}}}{RT} \qquad (6.28)$$

Constante de equilíbrio e potencial-padrão da pilha

Esta equação (que também podia ter sido obtida de forma mais direta substituindo-se a Eq. 6.26 na Eq. 6.14), muito importante, nos permite prever as constantes de equilíbrio a partir dos potenciais-padrão das pilhas. No entanto, antes que nós a utilizemos extensivamente, precisamos obter mais um resultado.

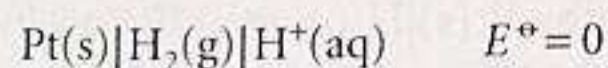
• **Uma breve ilustração**

Como o potencial-padrão da pilha de Daniell é +1,10 V, a constante de equilíbrio da reação correspondente, $Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \rightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$, com $\nu = 2$, é $K = 1{,}5 \times 10^{37}$, a 298 K. Concluímos que a reação de deslocamento do cobre pelo zinco avança até estar praticamente completa. Observe que um potencial da pilha de cerca de 1 V é facilmente mensurável, mas corresponde a uma constante de equilíbrio que seria impossível de medir por análise química direta. •

6.8 Potenciais-padrão de eletrodo

Ponto fundamental **O potencial-padrão de um par é o potencial da pilha formada em que o eletrodo em questão está à direita e o eletrodo-padrão de hidrogênio está à esquerda.**

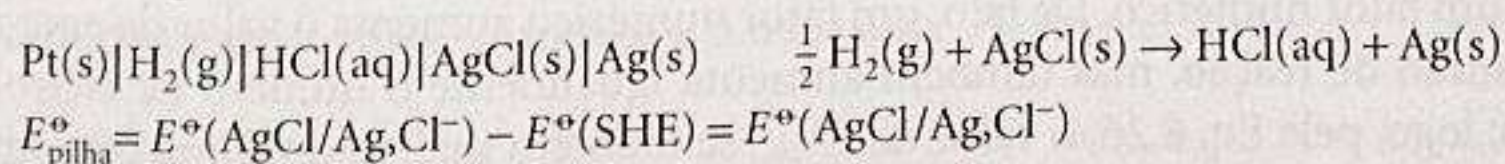
Uma pilha galvânica é uma combinação de dois eletrodos, cada qual contribuindo de uma maneira característica para o potencial global da pilha. Embora não seja possível medir a contribuição de um eletrodo isolado, podemos atribuir a um determinado eletrodo o potencial nulo e então medir os potenciais dos outros em relação a este zero convencional. O eletrodo que tomamos como referência é o **eletrodo-padrão de hidrogênio** (EPH):

$$\text{Pt(s)}|\text{H}_2\text{(g)}|\text{H}^+\text{(aq)} \qquad E^{\circ} = 0 \qquad [6.29]$$

Convenção para potencial-padrão de eletrodo

em todas as temperaturas. Para alcançar as condições-padrão, a atividade dos íons hidrogênio deve ser 1 (isto é, pH = 0) e a pressão (mais precisamente, a fugacidade) do hidrogênio gasoso deve ser 1 bar. O **potencial-padrão,** E°, de outro par é então medido pela montagem de uma pilha em que o eletrodo de interesse é o da direita e o eletrodo-padrão de hidrogênio é o eletrodo da esquerda.

O procedimento para medir um potencial-padrão pode ser ilustrado considerando-se um caso específico: o eletrodo de cloreto de prata. A medida é feita na "pilha de Harned":

$$\text{Pt(s)}|\text{H}_2\text{(g)}|\text{HCl(aq)}|\text{AgCl(s)}|\text{Ag(s)} \qquad \tfrac{1}{2}\text{H}_2\text{(g)} + \text{AgCl(s)} \rightarrow \text{HCl(aq)} + \text{Ag(s)}$$

$$E^{\circ}_{\text{pilha}} = E^{\circ}(\text{AgCl/Ag,Cl}^-) - E^{\circ}(\text{SHE}) = E^{\circ}(\text{AgCl/Ag,Cl}^-)$$

para a qual a equação de Nernst é

$$E_{\text{pilha}} = E^{\circ}(\text{AgCl/Ag,Cl}^-) - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{\text{H}^+}a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

Daqui por diante faremos $a_{H_2} = 1$ e, por simplicidade, escreveremos o potencial-padrão do eletrodo AgCl/Ag,Cl⁻ como E°. Temos então

$$E_{\text{pilha}} = E^{\circ} - \frac{RT}{F}\ln a_{H^+}a_{Cl^-}$$

As atividades podem ser expressas em termos da molalidade b do HCl(aq) através de $a_{H^+} = \gamma_{\pm}b/b^{\circ}$ e $a_{Cl^-} = \gamma_{\pm}b/b^{\circ}$ como vimos na Seção 5.13. Assim,

$$E_{\text{pilha}} = E^{\circ} - \frac{RT}{F}\ln b^2 - \frac{RT}{F}\ln\gamma_{\pm}^2$$

na qual para simplificar substituímos b/b° por b. Esta expressão se reorganiza para

$$E_{\text{pilha}} + \frac{2RT}{F}\ln b = E^{\circ} - \frac{2RT}{F}\ln\gamma_{\pm} \qquad (6.30)$$

Pela lei limite de Debye-Hückel para um eletrólito 1:1 (Eq. 5.75; um eletrólito 1:1 é uma solução de íons com uma única carga, M^+ e X^-), sabemos que $\ln\gamma_{\pm} \propto -b^{1/2}$. O logaritmo neperiano desta expressão é proporcional ao logaritmo decimal que aparece na Eq. 5.75 (pois, $\ln x = \ln 10 \log x = 2{,}303 \log x$). Portanto, escrevendo para a constante de proporcionalidade nesta relação $(F/2RT)C$, a Eq. 6.30 fica

$$E_{\text{pilha}} + \frac{2RT}{F}\ln b = E^{\circ} + Cb^{1/2} \qquad (6.31)$$

A expressão que aparece na esquerda é medida numa faixa de molalidades, representada graficamente contra $b^{1/2}$, e a reta obtida extrapolada para $b = 0$. O valor da intercessão em $b^{1/2} = 0$ é o valor de E° para o eletrodo de prata/cloreto de prata. Nos trabalhos de grande precisão, o termo em $b^{1/2}$ é transferido para a esquerda e os termos de correção de ordem mais alta da lei de Debye-Hückel generalizada são usados na direita.

• Uma breve ilustração

O potencial da pilha Pt(s)|H_2(g,p°)|HCl(aq,b)|AgCl(s)|Ag(s) a 25°C tem os seguintes valores:

$b/(10^{-3}b^{\circ})$	3,215	5,619	9,138	25,63
E_{pilha}/V	0,520 53	0,492 57	0,468 60	0,418 24

Para determinar o potencial-padrão da pilha construímos a seguinte tabela, usando $2RT/F = 0{,}051\ 39$ V:

$b/(10^{-3}b^{\circ})$	3,215	5,619	9,138	25,63
$\{b/(10^{-3}b^{\circ})\}^{1/2}$	1,793	2,370	3,023	5,063
E_{pilha}/V	0,520 53	0,492 57	0,468 60	0,418 24
E_{pilha}/V + 0,051 39 ln b	0,2256	0,2263	0,2273	0,2299

O gráfico correspondente a esses dados é apresentado na Fig. 6.18; como pode ser visto, a extrapolação da reta obtida conduz ao valor de $E^{\circ} = 0{,}2232$ V. •

Fig. 6.18 O gráfico e a extrapolação usados para a determinação experimental do potencial-padrão de uma pilha. O valor da interseção em $b^{1/2} = 0$ é E°_{pilha}.

Exercício proposto 6.9 Os dados a seguir são para a pilha Pt(s)|H_2(g, p°)|HBr(aq,b)|AgBr(s)|Ag(s) a 25°C. Determine o potencial-padrão da pilha.

$b/(10^{-4}b^{\circ})$	4,042	8,444	37,19
E_{pilha}/V	0,047 381	0,043 636	0,036 173

[0,076 V]

Tabela 6.2* Potenciais-padrão a 298 K

Par	E°/V
Ce^{4+}(aq) + e^- → Ce^{3+}(aq)	+1,61
Cu^{2+}(aq) + 2 e^- → Cu(s)	+0,34
H(aq) + e^- → $\frac{1}{2}$ H_2(g)	0
AgCl(s) + e^- → Ag(s) + Cl^-(aq)	+0,22
Zn^{2+}(aq) + 2 e^- → Zn(s)	−0,76
Na^+(aq) + e^- → Na(s)	−2,71

*Outros valores podem ser vistos na *Seção de dados* no final deste livro.

A Tabela 6.2 registra alguns potenciais-padrão a 298 K. Uma importante propriedade do potencial-padrão das pilhas e dos potenciais-padrão dos eletrodos é a invariabilidade do respectivo valor quando a reação da pilha, ou a meia-reação do eletrodo, for multiplicada por um fator numérico. De fato, um fator numérico aumenta o valor da energia de Gibbs padrão de reação, mas também aumenta igualmente o número de elétrons transferidos; logo, pela Eq. 6.26, o valor de E°_{pilha} se mantém inalterado. Uma consequência prática é que um potencial da pilha é independente do tamanho físico da pilha. Em outras palavras, o potencial da pilha é uma propriedade intensiva.

Os potenciais-padrão na Tabela 6.2 podem ser combinados de modo a serem obtidos valores para outros pares que não estão registrados na tabela. Entretanto, para fazer isso,

temos que levar em conta o fato de que pares diferentes podem corresponder à transferência de números de elétrons diferentes. O procedimento é ilustrado no *Exemplo* a seguir.

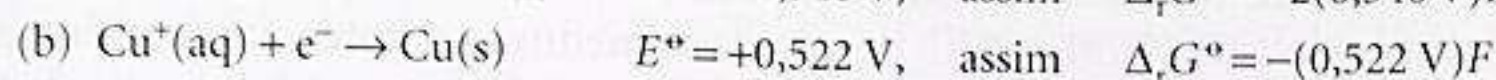
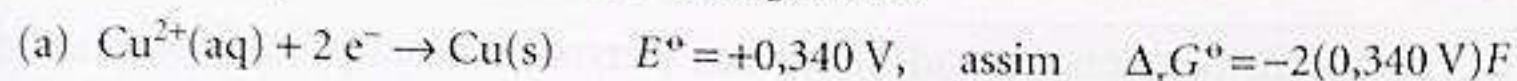
Exemplo 6.4 *Cálculo de um potencial-padrão a partir de dois outros potenciais-padrão*

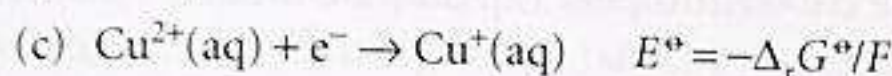
O potencial-padrão do par Cu^{2+}/Cu é +0,340 V, e o do par Cu^{+}/Cu é +0,552 V. Estime $E^\circ(Cu^{2+},Cu^{+})$.

Método Inicialmente, observamos que as energias de Gibbs das reações podem ser adicionadas (tais como as entalpias de reações, conforme a lei de Hess). Portanto, podemos converter os valores de E° em valores de ΔG° usando a Eq. 6.26, depois adicioná-los adequadamente e então converter o ΔG° global no E° que desejamos usando a Eq. 6.26 novamente. Este procedimento indireto é indispensável, pois, como veremos, embora o fator F seja cancelado, o fator ν em geral não se cancela.

Resposta As reações eletródicas são as seguintes:

(a) $Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \rightarrow Cu(s)$ $\quad E^\circ = +0{,}340$ V, assim $\Delta_r G^\circ = -2(0{,}340\text{ V})F$

(b) $Cu^{+}(aq) + e^- \rightarrow Cu(s)$ $\quad E^\circ = +0{,}522$ V, assim $\Delta_r G^\circ = -(0{,}522\text{ V})F$

A reação desejada é

(c) $Cu^{2+}(aq) + e^- \rightarrow Cu^{+}(aq)$ $\quad E^\circ = -\Delta_r G^\circ/F$

Como (c) = (a) − (b), a energia de Gibbs padrão da reação (c) é

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r G^\circ(a) - \Delta_r G^\circ(b) = (-0{,}158\text{ V}) \times F$$

Portanto, $E^\circ = +0{,}158$ V. Observe que a generalização do cálculo anterior leva a:

$$\nu_c E^\circ(c) = \nu_a E^\circ(a) - \nu_b E^\circ(b) \qquad \text{Combinação de potenciais-padrão} \qquad (6.32)$$

em que os ν_r são os coeficientes estequiométricos dos elétrons em cada meia-reação.

6.9 Aplicações dos potenciais-padrão

Pontos fundamentais **(a) A série eletroquímica lista os elementos metálicos em ordem de seu poder redutor, medido por seu potencial-padrão em solução aquosa: o mais baixo reduz o mais alto. (b) O potencial da pilha é usado para medir o coeficiente de atividade de íons eletroativos. (c) O potencial-padrão da pilha é usado para determinar a constante de equilíbrio da reação da pilha. (d) Eletrodos seletivos contribuem com um potencial característico de certos íons em solução. (e) O coeficiente de temperatura do potencial da pilha é usado para determinar a entropia e a entalpia-padrão de reação.**

Os potenciais das pilhas são uma fonte conveniente para a obtenção de dados sobre constantes de equilíbrio, energias de Gibbs, entalpias e entropias de reações. Na prática, determinam-se comumente os valores-padrão dessas grandezas.

(a) A série eletroquímica

Vimos que, com dois pares redox, Ox_1/Red_1 e Ox_2/Red_2 e com a pilha

$$Red_1,Ox_1||Red_2,Ox_2 \qquad E^\circ_{pilha} = E^\circ_2 - E^\circ_1 \qquad \text{Convenção da pilha} \qquad (6.33a)$$

a reação da pilha

$$Red_1 + Ox_2 \rightarrow Ox_1 + Red_2 \qquad (6.33b)$$

tem $K > 1$, conforme está escrita, se $E^\circ_{pilha} > 1$ e, portanto, se $E^\circ_2 > E^\circ_1$. Uma vez que na reação da pilha Red_1 reduz Ox_2, podemos concluir que

Red_1 tem uma tendência termodinâmica (no sentido de que $K > 1$) a reduzir Ox_2 se $E^\circ_1 > E^\circ_2$

Resumidamente: o mais baixo reduz o mais alto.

• Uma breve ilustração

Como $E^\circ(Zn^{2+},Zn) = -0{,}76\text{ V} < E^\circ(Cu^{2+},Cu) = +0{,}34$ V, a redução do Cu^{2+} pelo Zn é uma reação com $K > 1$, de modo que o zinco tem uma tendência termodinâmica a reduzir os íons Cu^{2+} em soluções aquosas sob condições-padrão. •

Tabela 6.3 A série eletroquímica dos metais*

Agente redutor mais fraco
Ouro
Platina
Prata
Mercúrio
Cobre
(Hidrogênio)
Chumbo
Estanho
Níquel
Ferro
Zinco
Cromo
Alumínio
Magnésio
Sódio
Cálcio
Potássio
Agente redutor mais forte

*A série completa pode ser obtida a partir da Tabela 6.2.

A Tabela 6.3 mostra uma parte da **série eletroquímica**, na qual os elementos metálicos (e o hidrogênio) estão dispostos na ordem crescente dos seus respectivos poderes redutores, medidos pelos potenciais-padrão em soluções aquosas. Um metal que estiver em posição próxima ao final da tabela (com potencial-padrão pequeno no sentido algébrico) reduzirá os íons dos metais com potenciais-padrão maiores. Esta conclusão é qualitativa. O valor quantitativo de K é obtido fazendo os cálculos que já descrevemos anteriormente. Por exemplo, para saber se o zinco pode ou não deslocar o magnésio de uma solução aquosa a 298 K, observamos que o zinco está acima do magnésio na série eletroquímica, de modo que o zinco não pode reduzir os íons magnésio em solução aquosa. O zinco pode reduzir os íons hidrogênio, pois o hidrogênio está acima do zinco na série. Entretanto, não nos esqueçamos de que, embora as reações possam ser termodinamicamente favoráveis, é possível que fatores cinéticos proporcionem velocidades de reação muito pequenas.

(b) A determinação de coeficientes de atividade

Uma vez conhecido o potencial-padrão de um eletrodo numa pilha, podemos usá-lo para determinar o coeficiente médio de atividade medindo o potencial da pilha com os íons nas concentrações de interesse. Por exemplo, o coeficiente médio de atividade dos íons no ácido clorídrico de molalidade b é obtido pela Eq. 6.30 na forma

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{E^{\ominus} - E_{\text{pilha}}}{2RT/F} - \ln b \qquad \{6.34\}$$

em que E_{pilha} é a grandeza que é determinada experimentalmente.

(c) A determinação de constantes de equilíbrio

A principal aplicação dos potenciais-padrão é para o cálculo do potencial-padrão de uma pilha formada por dois eletrodos quaisquer. Para fazer isso, subtraímos o potencial-padrão do eletrodo do lado esquerdo do potencial-padrão do eletrodo do lado direito:

$$E^{\ominus}_{\text{pilha}} = E^{\ominus}(\text{direita}) - E^{\ominus}(\text{esquerda}) \qquad \text{Convenção da pilha} \qquad (6.35)$$

Como $\Delta_r G^{\ominus} = -\nu F E^{\ominus}_{\text{pilha}}$, segue-se que, se o resultado dá $E^{\ominus}_{\text{pilha}} > 0$, então a reação da pilha correspondente tem $K > 1$.

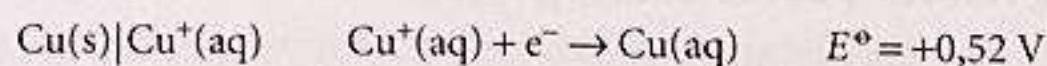
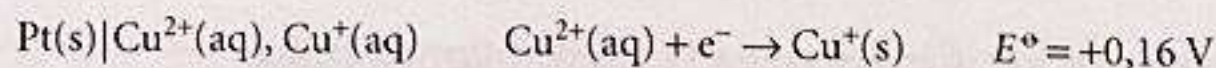
• Uma breve ilustração

Uma reação de desproporcionamento é uma reação em que uma espécie é simultaneamente oxidada e reduzida. Para estudar a reação de desproporcionamento $2\,Cu^+(aq) \rightarrow Cu(s) + Cu^{2+}(aq)$ a 298 K, combinamos os seguintes eletrodos

Eletrodo à direita:

$Cu(s)|Cu^+(aq) \qquad Cu^+(aq) + e^- \rightarrow Cu(aq) \qquad E^{\ominus} = +0{,}52\ V$

Eletrodo à esquerda:

$Pt(s)|Cu^{2+}(aq), Cu^+(aq) \qquad Cu^{2+}(aq) + e^- \rightarrow Cu^+(s) \qquad E^{\ominus} = +0{,}16\ V$

no qual os potenciais-padrão são medidos a 298 K. O potencial-padrão da pilha é então

$$E^{\ominus}_{\text{pilha}} = +0{,}52\ V - 0{,}16\ V = +0{,}36\ V$$

Podemos agora calcular a constante de equilíbrio da reação da pilha. Como $\nu = 1$, temos, a partir da Eq. 6.28,

$$\ln K = \frac{0{,}36\ V}{0{,}025\,693\ V} = \frac{0{,}36}{0{,}025\,693}$$

Então, $K = 1{,}2 \times 10^6$. •

(d) A determinação de funções termodinâmicas

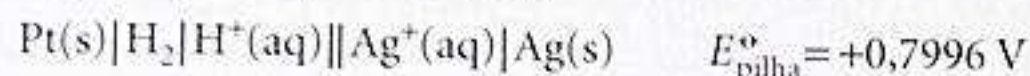
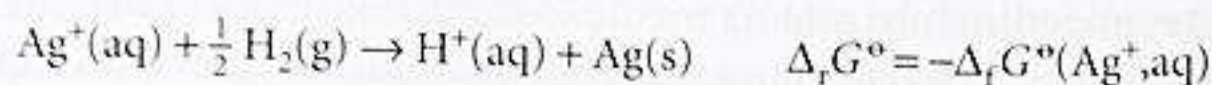
O potencial-padrão de uma pilha está relacionado à energia de Gibbs padrão da reação da pilha pela Eq. 6.25 ($\Delta_r G^{\ominus} = -\nu F E^{\ominus}_{\text{pilha}}$). Portanto, a medida de $E^{\ominus}_{\text{pilha}}$ permite determinar essa importante função termodinâmica. O valor obtido pode ser usado para calcular a energia de Gibbs de formação de íons, conforme a convenção que foi explicada na Seção 3.6.

• **Uma breve ilustração**

A reação da pilha que ocorre em

$$Pt(s)|H_2|H^+(aq)||Ag^+(aq)|Ag(s) \qquad E^{\ominus}_{pilha} = +0{,}7996\ V$$

é

$$Ag^+(aq) + \tfrac{1}{2}H_2(g) \rightarrow H^+(aq) + Ag(s) \qquad \Delta_r G^{\ominus} = -\Delta_f G^{\ominus}(Ag^+,aq)$$

Portanto, com $\nu = 1$, obtemos

$$\Delta_f G^{\ominus}(Ag^+,aq) = -(-FE^{\ominus}_{pilha}) = +77{,}15\ kJ\ mol^{-1}$$

Este resultado é próximo do valor que se encontra na Tabela 2.8 na *Seção de dados.* •

O coeficiente de temperatura do potencial-padrão de uma pilha, $dE^{\ominus}_{pilha}/dT$, dá a entropia-padrão da reação da pilha. Esta conclusão segue-se da relação termodinâmica $(\partial G/\partial T)_p = -S$ e da Eq. 6.26, que se combinam para dar

$$\frac{dE^{\ominus}_{pilha}}{dT} = \frac{\Delta_r S^{\ominus}}{\nu F} \qquad (6.36)$$

Coeficiente de temperatura do potencial-padrão da pilha

A derivada é ordinária, pois $E^{\ominus}$, assim como $\Delta_r G^{\ominus}$, é independente da pressão. Temos assim uma técnica eletroquímica para obter as entropias-padrão de reação e, mediante estas entropias, chegar às entropias dos íons em solução.

Finalmente, podemos combinar os resultados anteriores e usá-los no cálculo da entalpia-padrão da reação da pilha:

$$\Delta_r H^{\ominus} = \Delta_r G^{\ominus} + T\Delta_r S^{\ominus} = -\nu F\left(E^{\ominus}_{pilha} - T\frac{dE^{\ominus}_{pilha}}{dT}\right) \qquad (6.37)$$

Esta expressão proporciona um método não calorimétrico para a medida de $\Delta_r H^{\ominus}$ e, através da convenção $\Delta_f H^{\ominus}(H^+,aq) = 0$, das entalpias-padrão de formação dos íons em solução (Seção 2.8). Desta forma, as medidas elétricas podem ser usadas para determinar todas as funções termodinâmicas com que principiamos este capítulo.

Exemplo 6.5 *O uso do coeficiente de temperatura do potencial de uma pilha*

O potencial-padrão da pilha $Pt(s)|H_2(g)|HBr(aq)|AgBr(s)|Ag(s)$ foi medido em várias temperaturas, e os dados obtidos ajustaram-se ao seguinte polinômio:

$$E^{\ominus}_{pilha}/V = 0{,}07131 - 4{,}99 \times 10^{-4}(T/K - 298) - 3{,}45 \times 10^{-6}(T/K - 298)^2$$

A reação da pilha é $AgBr(s) + \tfrac{1}{2}H_2(g) \rightarrow Ag(s) + HBr(aq)$. Estime a energia de Gibbs padrão da reação, a entalpia-padrão e a entropia-padrão a 298 K.

Método A energia de Gibbs padrão da reação é calculada pela Eq. 6.26, depois de se estimar $E^{\ominus}_{pilha}$, a 298 K, usando 1 V C = 1 J. A entropia-padrão da reação se obtém pela Eq. 6.36, que envolve a derivada do polinômio em relação a T e depois o cálculo do respectivo valor a $T = 298$ K. A entalpia-padrão da reação é calculada pela combinação entre os valores da energia de Gibbs padrão da reação e da entropia-padrão da reação.

Resposta Em $T = 298$ K, $E^{\ominus}_{pilha} = +0{,}07131$ V; logo,

$$\Delta_r G^{\ominus} = -\nu FE^{\ominus}_{pilha} = -(1) \times (9{,}6485 \times 10^4\ C mol^{-1}) \times (+0{,}07131\ V)$$
$$= -6{,}880 \times 10^3\ V\ C mol^{-1} = -6{,}880\ kJ\ mol^{-1}$$

O coeficiente de temperatura do potencial da pilha é

$$\frac{dE^{\ominus}_{pilha}}{dT} = -4{,}99 \times 10^{-4}\ V\ K^{-1} - 2(3{,}45 \times 10^{-6})(T/K - 298)\ V\ K^{-1}$$

A $T = 298$ K, esta expressão tem o valor de

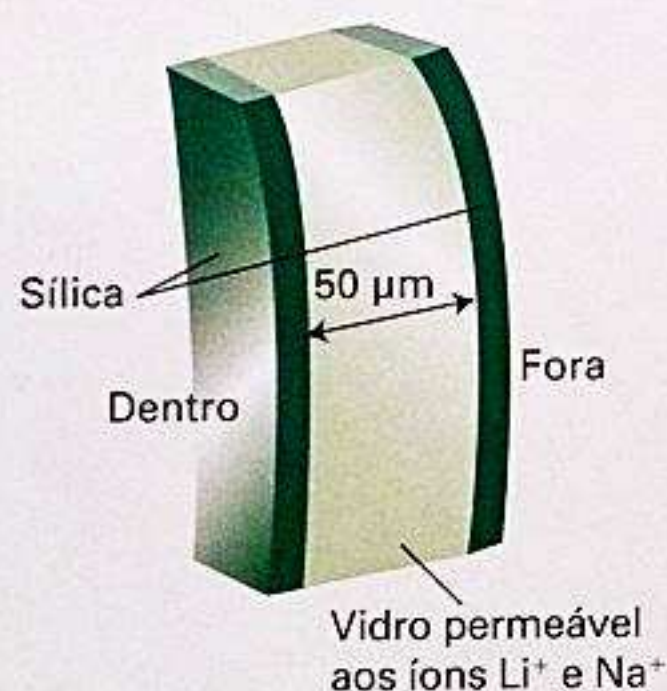
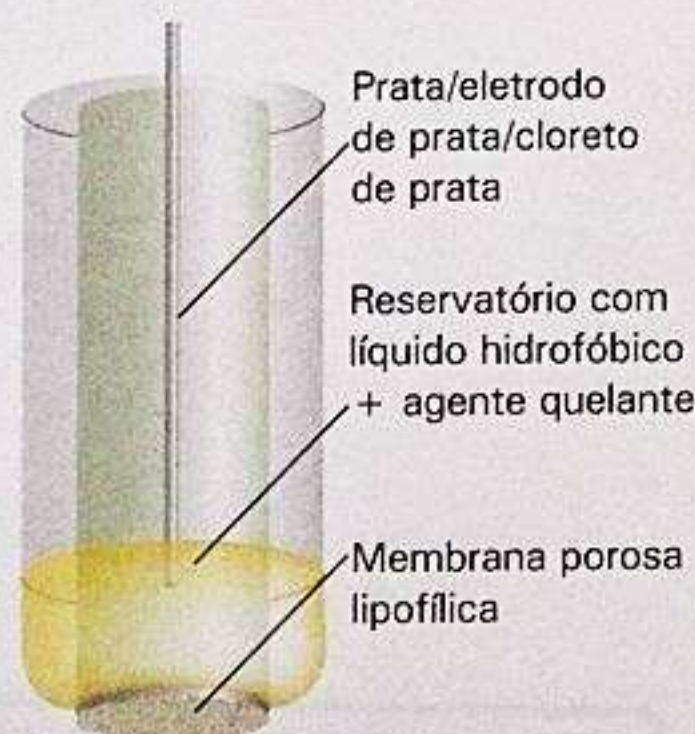
$$\frac{dE^{\ominus}_{pilha}}{dT} = -4{,}99 \times 10^{-4}\ V\ K^{-1}$$

Assim, a partir da Eq. 6.36, a entropia-padrão da reação é

$$\Delta_r S^{\ominus} = 1 \times (9{,}6485 \times 10^4\ C mol^{-1}) \times (-4{,}99 \times 10^{-4}\ V\ K^{-1})$$
$$= -48{,}1\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$$

O valor negativo surge, em parte, da eliminação de gás na reação da pilha. Segue-se então que

$$\Delta_r H^{\circ} = \Delta_r G^{\circ} + T\Delta_r S^{\circ} = -6{,}880 \text{ kJ mol}^{-1} + (298 \text{ K}) \times (-0{,}0482 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$
$$= -21{,}2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Uma dificuldade deste procedimento está na medição exata dos pequenos coeficientes de temperatura dos potenciais das pilhas. Apesar desta dificuldade, o exemplo é uma demonstração evidente da capacidade da termodinâmica de relacionar grandezas aparentemente sem quaisquer conexões, como é o caso das medidas elétricas e das propriedades térmicas.

Exercício proposto 6.10 Dê o potencial-padrão da pilha de Harned, a 303 K, a partir de dados termodinâmicos. [+0,219 V]

IMPACTO NA TECNOLOGIA

I6.3 Eletrodos seletivos

Um **eletrodo íon-seletivo** é um eletrodo que desenvolve um potencial em resposta à presença de íons específicos em uma solução. Um exemplo é o **eletrodo de vidro** (Fig. 6.19), que é sensível à atividade do íon hidrogênio e tem um potencial proporcional ao pH. Ele é preenchido com um tampão de fosfato, contendo íons Cl^-, e convenientemente tem $E = 0$ quando o meio externo tem pH = 6. É necessário calibrar o eletrodo de vidro com soluções de pH conhecido, antes que ele seja usado.

A sensibilidade de um eletrodo de vidro à atividade do íon hidrogênio é o resultado de complicados processos nas interfaces entre a membrana de vidro e as soluções em ambos os lados da membrana. A membrana é permeável aos íons Na^+ e Li^+, mas não aos íons H^+. Portanto, a diferença de potencial através da membrana de vidro deve ser fruto de um mecanismo diferente daquele que é responsável pelo potencial em uma membrana biológica. Uma pista do mecanismo vem de uma investigação detalhada da estrutura da própria membrana de vidro, pois cada face está revestida por uma fina camada de sílica hidratada (Fig. 6.20). Os íons hidrogênio na solução externa modificam esta camada num grau que depende da sua respectiva atividade na solução. A modificação de carga na camada externa é transmitida à camada interna pelos íons Na^+ e Li^+ do vidro. A atividade do íon hidrogênio provoca o surgimento de um potencial de membrana por este mecanismo indireto.

Eletrodos sensíveis aos íons hidrogênio, e, logo, ao pH, são normalmente vidros baseados em silicato de lítio dopado com óxidos de metais pesados. O vidro pode ser sensível aos íons Na^+, K^+ e NH_4^+ ao ser dopado com Al_2O_3 e B_2O_3.

Um eletrodo de vidro, apropriadamente adaptado, pode ser usado para detectar a presença de certos gases. Uma forma simples de um **eletrodo sensível a gás** consiste em um eletrodo de vidro contido em um recipiente preenchido com uma solução aquosa e separado da solução, a ser investigada, por uma membrana permeável ao gás. Quando um gás, como o dióxido de enxofre ou a amônia, se difunde na solução aquosa, provoca modificação do respectivo pH, o que, por sua vez, altera o potencial do eletrodo de vidro. A presença de uma enzima que converte um composto, como a ureia ou um aminoácido, em amônia, que afeta o pH, pode ser usada para detectar esses compostos orgânicos.

Dispositivos um pouco mais sofisticados são os eletrodos seletivos cujos potenciais dependem da concentração de certos íons presentes na solução a ser investigada. Numa montagem, uma membrana lipofílica (que atrai hidrocarbonetos) fica unida a um pequeno reservatório de um líquido hidrofóbico (que repele a água), como o dioctilfenilfosfonato, que a satura (Fig. 6.21). O líquido contém um agente, como o $(RO)_2PO_2^-$, em que R é uma cadeia de C_8 a C_{18}, que atua como uma espécie de agente solubilizante dos íons com que pode formar um complexo. Os íons do complexo migram através da membrana lipofílica e provocam, assim, um potencial na membrana; este potencial é medido contra o de um eletrodo de prata/cloreto de prata no interior da montagem. Eletrodos desse tipo podem ser sensíveis a várias espécies iônicas, incluindo os íons cálcio, zinco, ferro, chumbo e cobre.

Na teoria, o potencial na membrana deveria ser determinado exclusivamente pelas diferenças nas atividades das espécies para as quais o eletrodo é sensível. Na prática, uma pequena diferença de potencial, chamada de **potencial de assimetria**, é observada, mesmo quando a atividade da espécie que está sendo investigada é a mesma em ambos

Prata/eletrodo de prata/cloreto de prata
Solução-tampão de fosfato
Membrana de vidro

Fig. 6.19 O eletrodo de vidro. Ele, geralmente, é usado acoplado a um eletrodo de calomelano que faz o contato com a solução que está sendo investigada por intermédio de uma ponte salina.

Sílica
50 μm
Dentro
Fora
Vidro permeável aos íons Li^+ e Na^+

Fig. 6.20 Vista em corte da parede de um eletrodo de vidro.

Prata/eletrodo de prata/cloreto de prata
Reservatório com líquido hidrofóbico + agente quelante
Membrana porosa lipofílica

Fig. 6.21 A estrutura de um eletrodo íon-seletivo. Os íons quelados podem migrar através da membrana lipofílica.

os lados da membrana. O potencial de assimetria é devido ao fato de que não é possível fabricar uma membrana que tenha a mesma estrutura e as mesmas propriedades químicas em toda a sua extensão. Além disso, todos os eletrodos íon-seletivos são sensíveis a mais de uma única espécie. Por exemplo, um eletrodo sensível ao Na^+ também responde, embora menos efetivamente, à atividade dos íons K^+ presentes na solução a ser investigada. Em virtude destes efeitos, o potencial de um eletrodo sensível a espécie X^+, que também é suscetível à interferência pela espécie Y^+, é dado por uma forma modificada da equação de Nernst:

$$E_{\text{pilha}} = E_{\text{pa}} + \beta \frac{RT}{F} \ln(a_{X^+} + k_{X,Y} a_{Y^+}) \qquad (6.38)$$

na qual E_{pa} é o potencial de assimetria, β é um parâmetro experimental que leva em conta os desvios em relação à equação de Nernst, e $k_{X,Y}$ é o **coeficiente de seletividade** do eletrodo. Este coeficiente está relacionado com a resposta do eletrodo à espécie interferente Y^+. Um valor de $\beta = 1$ indica que a resposta do eletrodo à atividade dos íons em solução é consistente com a equação de Nernst. Na prática, a maioria dos eletrodos íon-seletivos de alta qualidade têm $\beta \approx 1$. O coeficiente de seletividade e, portanto, os efeitos de interferência podem ser minimizados quando se projeta e se constrói um eletrodo íon-seletivo. Para trabalhos precisos, é necessário calibrar a resposta do eletrodo medindo E_{pa}, β e $k_{X,Y}$ antes que as experiências com as soluções de concentração desconhecida de X^+ sejam feitas.

Lista das equações importantes

Propriedade	Equação	Comentário
Energia de Gibbs de reação	$\Delta_r G = (\partial G/\partial \xi)_{p,T}$	
Energia de Gibbs de reação	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$	
Constante de equilíbrio	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$	
Energia de Gibbs padrão de reação	$\Delta_r G^\circ = \sum_{\text{Produtos}} \nu \Delta_f G^\circ - \sum_{\text{Reagentes}} \nu \Delta_f G^\circ = \sum_J \nu_J \Delta_f G^\circ(J)$	Os ν são positivos; os ν_J podem ser positivos ou negativos
Quociente reacional	$Q = \prod_J a_J^{\nu_J}$	Determinado em um estágio qualquer da reação
Constante de equilíbrio termodinâmica	$K = \left(\prod_J a_J^{\nu_J}\right)_{\text{equilíbrio}}$	
Relação entre K e K_c	$K = K_c (c^\circ RT/p^\circ)^{\Delta \nu}$	Reações em fase gasosa
Equação de van't Hoff	$\mathrm{d} \ln K/\mathrm{d}T = \Delta_r H^\circ/RT^2$	
Dependência da constante de equilíbrio em relação à temperatura	$\ln K_2 - \ln K_1 = -(\Delta_r H^\circ/R)(1/T_2 - 1/T_1)$	Deduzido da equação da van't Hoff com $\Delta_r H^\circ$ considerado constante
Potencial da pilha e energia de Gibbs de reação	$-\nu F E_{\text{pilha}} = \Delta_r G$	
Potencial padrão da pilha	$E^\circ_{\text{pilha}} = -\Delta_r G^\circ/\nu F$	Definição
Equação de Nernst	$E_{\text{pilha}} = E^\circ_{\text{pilha}} - (RT/\nu F) \ln Q$	
Constante de equilíbrio para a reação da pilha	$\ln K = \nu F E^\circ_{\text{pilha}}/RT$	
Potencial da pilha	$E^\circ_{\text{pilha}} = E^\circ(\text{direita}) - E^\circ(\text{esquerda})$	
Coeficiente de temperatura do potencial da pilha	$\mathrm{d}E^\circ_{\text{pilha}}/\mathrm{d}T = \Delta_r S^\circ/\nu F$	

→ Para uma listagem das relações entre as equações principais, veja a Seção de Diagramas da Seção de Informações Gerais.

Questões teóricas

6.1 Explique como a mistura de reagentes e produtos afeta a posição do equilíbrio químico.

6.2 Qual é a justificativa para a não inclusão de um líquido puro ou de um sólido puro na expressão da constante de equilíbrio?

6.3 Sugira como a constante termodinâmica de equilíbrio pode responder diferentemente a variações de pressão e de temperatura a partir da constante de equilíbrio expressa em termos da pressão parcial.

6.4 Explique o princípio de Le Chatelier em termos de grandezas termodinâmicas.

6.5 Explique a base molecular da equação de van't Hoff para a dependência de K em relação à temperatura.

6.6 Explique por que reações que não são redox podem ser usadas para produzir corrente elétrica.

6.7 Descreva um método para a determinação de um potencial-padrão de um par redox.

6.8 Imagine um método para a determinação do pH de uma solução aquosa.

Exercícios

6.1(a) Considere a reação $A \rightarrow 2\,B$. Inicialmente está presente 1,50 mol de A e nenhum de B. Quais são os números de mols de A e de B quando o avanço de reação for de 0,60 mol?

6.1(b) Considere a reação $2A \rightarrow B$. Inicialmente está presente 1,75 mol de A e 0,12 mol de B. Quais são os números de mols de A e de B quando o avanço de reação for de 0,30 mol?

6.2(a) Quando a reação $A \rightarrow 2\,B$ avança 0,10 mol (ou seja, quando $\Delta\xi = +0{,}10$ mol), a energia de Gibbs de reação varia de $-6{,}4$ kJ mol^{-1}. Qual é a energia de Gibbs de reação neste estágio da reação?

6.2(b) Quando a reação $2\,A \rightarrow B$ avança 0,051 mol (ou seja, quando $\Delta\xi = +0{,}051$ mol), a energia de Gibbs de reação varia de $-2{,}41$ kJ mol^{-1}. Qual é a energia de Gibbs de reação neste estágio da reação?

6.3(a) A energia de Gibbs padrão de reação da reação $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightarrow 2\,NH_3(g)$ é $-32{,}9$ kJ mol^{-1} a 298 K. Qual é o valor de $\Delta_r G$ quando Q = (a) 0,010, (b) 1,0, (c) 10,0, (d) 100.000, (e) 1.000.000? Calcule (por interpolação) o valor de K a partir dos valores que você calculou. Qual é o valor real de K?

6.3(b) A energia de Gibbs padrão de reação da reação $2\,NO_2(g) \rightarrow N_2O_4(g)$ é $-4{,}73$ kJ mol^{-1} a 298 K. Qual é o valor de $\Delta_r G$ quando Q = (a) 0,10, (b) 1,0, (c) 10, (d) 100? Calcule (por interpolação) o valor de K a partir dos valores que você calculou. Qual é o valor real de K?

6.4(a) A 2257 K e 1,00 bar de pressão total, a água está 1,77% dissociada na reação $2\,H_2O(g) \rightleftharpoons 2\,H_2(g) + O_2(g)$. Calcule K.

6.4(b) Para o equilíbrio $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$, o grau de dissociação, α, a 298 K, é 0,201, quando a pressão total é 1,00 bar. Calcule K.

6.5(a) O tetróxido de dinitrogênio está 18,46% dissociado a 25°C e 1,00 bar no equilíbrio $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$. Calcule K (a) a 25°C, (b) a 100°C, sabendo que $\Delta_r H^\circ = +56{,}2$ kJ mol^{-1} no intervalo de temperatura considerado.

6.5(b) O bromo molecular está 24% dissociado a 1600 K e 1,00 bar no equilíbrio $Br_2(g) \rightleftharpoons 2\,Br(g)$. Calcule K (a) 1600 K, (b) 2000 K, sabendo que $\Delta_r H^\circ = +112$ kJ mol^{-1} no intervalo de temperatura considerado.

6.6(a) Com as informações que estão na *Seção de dados*, calcule a energia de Gibbs padrão e a constante de equilíbrio da reação $PbO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Pb(s) + CO_2(g)$, (a) a 298 K e (b) a 400 K. Admita que a entalpia da reação seja independente da temperatura.

6.6(b) Com as informações que estão na *Seção de dados*, calcule a energia de Gibbs padrão e a constante de equilíbrio da reação $CH_4(g) + 3\,Cl_2(g) \rightleftharpoons CHCl_3(l) + 3\,HCl(g)$ (a) a 25°C e (b) a 50°C. Admita que a entalpia da reação não se altera com a temperatura.

6.7(a) Estabeleça a relação entre K e K_c para a reação $H_2CO(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$.

6.7(b) Estabeleça a relação entre K e K_c para a reação $3\,N_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$.

6.8(a) Na reação em fase gasosa $2\,A + B \rightleftharpoons 3\,C + 2\,D$, foi determinado que, quando 1,00 mol de A, 2,00 mol de B e 1,00 mol de D foram misturados e o equilíbrio foi alcançado a 25°C, a mistura resultante continha 0,90 mol de C em uma pressão total de 1,00 bar. Calcule (a) as frações molares de cada espécie no equilíbrio, (b) K_x, (c) K e (d) $\Delta_r G^\circ$.

6.8(b) Na reação em fase gasosa $A + B \rightleftharpoons C + 2\,D$, foi determinado que, quando 2,00 mol de A, 1,00 mol de B e 3,00 mol de D foram misturados e o equilíbrio foi alcançado a 25°C, a mistura resultante continha 0,79 mol de C em uma pressão total de 1,00 bar. Calcule (a) as frações molares de cada espécie no equilíbrio, (b) K_x, (c) K e (d) $\Delta_r G^\circ$.

6.9(a) A entalpia-padrão da reação $Zn(s) + H_2O(g) \rightarrow ZnO(s) + H_2(g)$ é aproximadamente constante e igual a $+224$ kJ mol^{-1} entre 920 K e 1280 K. A energia de Gibbs padrão da reação é $+33$ kJ mol^{-1} a 1280 K. Estime a temperatura em que a constante de equilíbrio fica maior do que 1.

6.9(b) A entalpia-padrão de uma certa reação é aproximadamente constante e igual a $+125$ kJ mol^{-1} entre 800 K e 1500 K. A energia de Gibbs padrão da reação é $+22$ kJ mol^{-1} a 1120 K. Estime a temperatura em que a constante de equilíbrio fica maior do que 1.

6.10(a) verifica-se que a constante de equilíbrio da reação $2\,C_3H_6(g) \rightleftharpoons C_2H_4(g) + C_4H_8(g)$ ajusta a expressão $\ln K = A + B/T + C/T^2$ entre 300 K e 600 K, com $A = -1{,}04$, $B = -1088$ K e $C = 1{,}51 \times 10^5$ K^2. Calcule a entalpia-padrão da reação e a entropia-padrão da reação a 400 K.

6.10(b) Verifica-se que a constante de equilíbrio de uma reação ajusta a equação $\ln K = A + B/T + C/T^3$ entre 400 K e 500 K, com $A = -2{,}04$, $B = -1176$ K e $C = 2{,}1 \times 10^7$ K^3. Calcule a entalpia-padrão da reação e a entropia-padrão da reação a 450 K.

6.11(a) Estabeleça a relação entre K e K_c para a reação $H_2CO(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$.

6.11(b) Estabeleça a relação entre K e K_c para a reação $3\,N_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$.

6.12(a) Calcule os valores de K e K_c para a reação $H_2CO(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$ (a) a 25°C, (b) a 100°C.

6.12(b) Calcule os valores de K e K_c para a reação $3\,N_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$ (a) a 25°C, (b) a 100°C.

6.13(a) A energia de Gibbs padrão da reação de isomerização do borneol ($C_{10}H_{17}OH$) a isoborneol, em fase gasosa, a 503 K, é $+9{,}4$ kJ mol^{-1}. Calcule a energia de Gibbs da reação de uma mistura constituída por 0,15 mol de borneol e 0,30 mol de isoborneol, quando a pressão total é de 600 Torr.

6.13(b) A pressão de equilíbrio do H_2 sobre o urânio sólido e o hidreto de urânio, UH_3, é 139 Pa a 500 K. Calcule a energia de Gibbs padrão de formação do $UH_3(s)$ a 500 K.

6.14(a) Calcule a variação percentual de K_x para a reação $H_2CO(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$, quando a pressão total passa de 1,0 bar para 2,0 bar, a uma temperatura constante.

6.14(b) Calcule a variação percentual de K_x para a reação $CH_3OH(g) + NOCl(g) \rightleftharpoons HCl(g) + CH_3NO_2(g)$, quando a pressão passa de 1,0 bar para 2,0 bar, a uma temperatura constante.

6.15(a) A constante de equilíbrio da isomerização em fase gasosa do borneol ($C_{10}H_{17}OH$) a isoborneol, a 503 K, é 0,106. Uma mistura de 7,50 g de borneol e 14,0 g de isoborneol é encerrada em um recipiente de 5,0 dm^3 e é aquecida a 503 K até atingir o equilíbrio. Calcule as frações molares das duas substâncias no equilíbrio.

6.15(b) A constante de equilíbrio da reação $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g)$ é $1{,}69 \times 10^{-3}$ a 2300 K. Uma mistura de 5,0 g de nitrogênio e 2,0 g de oxigênio está encerrada em um recipiente de 1,0 dm^3 e é aquecida a 2300 K até atingir o equilíbrio. Calcule a fração molar do NO no equilíbrio.

6.16(a) Qual a entalpia-padrão de reação de uma reação cuja constante de equilíbrio (a) é duplicada, (b) é dividida por dois, quando a temperatura aumenta de 10 K a partir de 298 K?

6.16(b) Qual a entalpia-padrão de reação de uma reação cuja constante de equilíbrio (a) é duplicada, (b) é dividida por dois quando a temperatura aumenta de 15 K a partir de 310 K?

6.17(a) A energia de Gibbs padrão de formação do $NH_3(g)$ é $-16{,}5$ kJ mol^{-1} a 298 K. Qual a energia de Gibbs da reação quando as pressões parciais do N_2, do H_2 e do NH_3 (tratados como gases perfeitos) são, respectivamente, 3,0 bar, 1,0 bar e 4,0 bar? Neste caso, qual o sentido do avanço espontâneo da reação?

6.17(b) A pressão de vapor da dissociação do NH_4Cl é 608 kPa a 427°C, e é 1115 kPa a 459°C. Calcule (a) a constante de equilíbrio, (b) a energia de Gibbs padrão da reação, (c) a entalpia-padrão, (d) a entropia-padrão de dissociação, tudo a 427°C. Admita comportamento de gás perfeito para o vapor e que $\Delta_r H^\circ$ e ΔS° sejam independentes da temperatura, no intervalo mencionado.

6.18(a) Estime a temperatura em que o $CaCO_3$ (calcita) se decompõe.

6.18(b) Estime a temperatura em que o $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ sofre desidratação.

6.19(a) Para o equilíbrio $CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\,F^-(aq)$, $K = 3{,}9 \times 10^{-11}$, a 25°C, e a energia de Gibbs padrão de formação do $CaF_2(s)$ é -1167 kJ mol^{-1}. Calcule a energia de Gibbs padrão de formação do $CaF_2(aq)$.

6.19(b) Para o equilíbrio $PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\,I^-(aq)$, $K = 1{,}4 \times 10^{-8}$, a 25°C, e a energia de Gibbs padrão de formação do $PbI_2(s)$ é $-173{,}64$ kJ mol^{-1}. Calcule a energia de Gibbs padrão de formação do $PbI_2(aq)$.

6.20(a) Escreva a reação da pilha e as respectivas meias-reações, e calcule o potencial-padrão de cada uma das pilhas seguintes:

(a) $Zn|ZnSO_4(aq)||AgNO_3(aq)|Ag$

(b) $Cd|CdCl_2(aq)||HNO_3(aq)|H_2(g)|Pt$

(c) $Pt|K_3[Fe(CN)_6](aq),K_4[Fe(CN)_6](aq)||CrCl_3(aq)|Cr$

6.20(b) Escreva a reação da pilha e as respectivas meias-reações, e calcule o potencial-padrão de cada uma das pilhas seguintes:

(a) $Pt|Cl_2(g)|HCl(aq)||K_2CrO_4(aq)|Ag_2CrO_4(s)|Ag$

(b) $Pt|Fe^{3+}(aq),Fe^{2+}(aq)||Sn^{4+}(aq),Sn^{2+}(aq)|Pt$

(c) $Cu|Cu^{2+}(aq)||Mn^{2+}(aq),H^+(aq)|MnO_2(s)|Pt$

6.21(a) Determine as pilhas que correspondem a cada uma das reações seguintes, e calcule o potencial em cada caso:

(a) $Zn(s) + CuSO_4(aq) \rightarrow ZnSO_4(aq) + Cu(s)$

(b) $2\,AgCl(s) + H_2(g) \rightarrow 2\,HCl(aq) + 2\,Ag(s)$

(c) $2\,H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,H_2O(l)$

6.21(b) Determine as pilhas que correspondem a cada uma das reações seguintes, e calcule o potencial em cada caso:

(a) $2\,Na(s) + 2\,H_2O(l) \rightarrow 2\,NaOH(aq) + H_2(g)$

(b) $H_2(g) + I_2(s) \rightarrow 2\,HI(aq)$

(c) $H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow 2\,H_2O(l)$

6.22(a) Use a lei limite de Debye-Hückel e a equação de Nernst para estimar o potencial da pilha $Ag|AgBr(s)|KBr(aq, 0{,}050\text{ mol kg}^{-1})||Cd(NO_3)_2(aq, 0{,}010\text{ mol kg}^{-1})|Cd$ a 25°C.

6.22(b) Considere a pilha $Pt|H_2(g,p^\circ)|HCl(aq)|AgCl(s)|Ag$, para a qual a reação da pilha é $2\,AgCl(s) + H_2(g) \rightarrow 2\,Ag(s) + 2\,HCl(aq)$. A 25°C e com o HCl 0,010 mol kg^{-1}, $E_{pilha} = +0{,}4658$ V. (a) Escreva a equação de Nernst para a reação da pilha. (b) Calcule $\Delta_r G$ para a reação da pilha. (c) Admitindo que a lei limite de Debye-Hückel seja válida nesta concentração, calcule $E^\circ(Cl^-,AgCl,Ag)$.

6.23(a) Calcule a constante de equilíbrio, a 25°C, de cada reação seguinte, a partir de dados de potenciais-padrão:

(a) $Sn(s) + Sn^{4+}(aq) \rightleftharpoons 2\,Sn^{2+}(aq)$

(b) $Sn(s) + 2\,AgCl(s) \rightleftharpoons SnCl_2(aq) + 2\,Ag(s)$

6.23(b) Calcule a constante de equilíbrio, a 25°C, de cada reação seguinte, a partir de dados de potenciais-padrão:

(a) $Sn(s) + CuSO_4(aq) \rightleftharpoons Cu(s) + SnSO_4(aq)$

(b) $Cu^{2+}(aq) + Cu(s) \rightleftharpoons 2\,Cu^+(aq)$

6.24(a) O potencial da pilha $Ag|AgI(s)|AgI(aq)|Ag$ é $+0{,}9509$ V, a 25°C. Calcule (a) o produto de solubilidade do AgI e (b) a sua solubilidade.

6.24(b) O potencial da pilha $Bi|Bi_2S_3(s)|Bi_2S_3(aq)|Bi$ é 0,96 V, a 25°C. Calcule (a) o produto de solubilidade do Bi_2S_3 e (b) a sua solubilidade.

Problemas*

Problemas numéricos

6.1 A constante de equilíbrio da reação $I_2(s) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2\,IBr(g)$ é 0,164, a 25°C. (a) Calcule $\Delta_r G^\circ$ desta reação. (b) Bromo gasoso é introduzido num recipiente com excesso de iodo sólido. A pressão e a temperatura são mantidas em 0,164 atm e 25°C, respectivamente. Ache a pressão parcial do IBr(g) no equilíbrio. Admita que todo o bromo esteja na forma líquida e que a pressão do vapor de iodo seja desprezível. (c) Na realidade, o iodo sólido tem pressão de vapor mensurável a 25°C. Como seria alterado o cálculo para levar em conta esta pressão de vapor?

6.2 Analisemos a dissociação do metano, $CH_4(g)$, nos seus elementos $H_2(g)$ e C(s, grafita). (a) Sendo $\Delta_f H^\circ(CH_4,g) = -74{,}85$ kJ mol^{-1} e $\Delta_f S^\circ(CH_4,g) = -80{,}67$ J K^{-1} mol^{-1}, a 298 K, calcule o valor da constante de equilíbrio a 298 K. (b) Admitindo que $\Delta_r H^\circ$ seja independente da temperatura, calcule K a 50°C. (c) Calcule o grau de dissociação, α, do metano a 25°C e a uma pressão total de 0,010 bar. (d) Sem efetuar cálculos numéricos, explique como varia o grau de dissociação da reação quando a pressão ou a temperatura se alteram.

6.3 A pressão de equilíbrio do H_2 sobre o U(s) e o UH_3(s), entre 450 K e 715 K, ajusta-se à equação $\ln(p/\text{Pa}) = A + B/T + C\ln(T/\text{K})$, com $A = 69{,}32$, $B = -1{,}464 \times 10^4$ K e $C = -5{,}65$. Determine uma expressão da entalpia-padrão de formação do $UH_3(s)$ e a partir dela calcule $\Delta_r C_p^\circ$.

6.4 O grau de dissociação, α, do $CO_2(g)$ em CO(g) e $O_2(g)$, em temperaturas elevadas, varia com a temperatura como segue:

T/K	1395	1443	1498
$\alpha/10^{-4}$	1,44	2,50	4,71

Admitindo que $\Delta_r H^\circ$ seja constante na faixa de temperatura mencionada, calcule K, $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r H^\circ$ e $\Delta_r S^\circ$. Faça qualquer aproximação que seja razoável.

6.5 A entalpia-padrão da reação de decomposição do $CaCl_2 \cdot NH_3(s)$ em $CaCl_2(s)$ e $NH_3(g)$ é quase constante e igual a $+78$ kJ mol^{-1} entre 350 K e 470 K. A pressão de equilíbrio do NH_3 na presença do $CaCl_2 \cdot NH_3$ é 1,71 kPa, a 400 K. Determine a expressão para a dependência de $\Delta_r G^\circ$ em relação à temperatura no intervalo de temperatura mencionado.

6.6 Calcule a constante de equilíbrio da reação $CO(g) + H_2(g) \rightleftharpoons H_2CO(g)$ sabendo que, na produção do formaldeído líquido, $\Delta_r G^\circ = +28{,}95$ kJ mol^{-1} a 298 K e que a pressão de vapor do formaldeído é 1500 Torr nesta temperatura.

6.7 Evapora-se o ácido acético em um balão de 21,45 cm^3, a 437 K e sob pressão externa de 101,9 kPa. O balão é então selado e determina-se a massa do ácido presente, encontrando-se 0,0463 g. A experiência é repetida, com o mesmo balão, porém a 471 K, e a massa de ácido acético no balão é então de 0,0380 g. Calcule a constante de equilíbrio da reação de dimerização do ácido no vapor e a entalpia de vaporização.

6.8 Coloca-se em um recipiente 0,300 mol de $H_2(g)$, 0,400 mol de $I_2(g)$ e 0,200 mol de HI(g), a 870 K e na pressão total de 1,00 bar. O recipiente é então selado. Sabendo que $K = 870$ para a reação $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$, calcule as quantidades dos componentes na mistura em equilíbrio.

6.9 A dissociação do I_2 pode ser acompanhada pela medida da pressão total, e três resultados experimentais são os seguintes:

T/K	973	1073	1173
$100p$/atm	6,244	7,500	9,181
$10^4 n_I$	2,4709	2,4555	2,4366

nos quais n_I é o número de átomos de I por mol de moléculas de I_2 na mistura, no volume de 342,68 cm^3. Calcule a constante de equilíbrio de dissociação em cada temperatura e a entalpia-padrão de dissociação na temperatura média.

* Os problemas com o símbolo ‡ foram propostos por Charles Trapp, Carmen Giunta e Marshall Cady.

6.10‡ Thorn *et al.* estudaram recentemente o $Cl_2O(g)$ utilizando a técnica de ionização por fotoelétrons [R.P. Thorn, L.J. Stief, S.-C. Kuo e R.B. Klemm, *J. Phys. Chem.* **100**, 14178 (1996)]. Entre os dados publicados, figura o de $\Delta_f H^\circ(Cl_2O) = +77{,}2\ kJ\ mol^{-1}$. A combinação entre esta medida e dados conhecidos da literatura sobre a reação $Cl_2O(g) + H_2O(g) \rightarrow 2\ HOCl(g)$, para a qual $K = 8{,}2 \times 10^{-2}$ e $\Delta_r S^\circ = +16{,}38\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$, e outros dados termodinâmicos sobre o vapor de água levou a uma estimativa do valor de $\Delta_f H^\circ(HOCl)$. Calcule este valor. Todos os dados referem-se à temperatura de 298 K.

6.11‡ Nos anos 1980 foram publicadas estimativas de $\Delta_f H^\circ(SiH_2)$ variando entre 243 kJ mol⁻¹ até 289 kJ mol⁻¹. Se a entalpia-padrão de formação tiver a incerteza mencionada, qual será a incerteza associada à constante de equilíbrio da formação do SiH_2 a partir dos seus elementos (a) a 298 K e (b) a 700 K?

6.12 As pilhas de combustível são utilizadas no fornecimento de potência elétrica para naves espaciais (como no caso dos ônibus espaciais usados pela NASA), e se mostram promissoras também para o uso em carros. Hidrogênio e monóxido de carbono foram investigados para serem usados em pilhas de combustível, de modo que as suas solubilidades em sais fundidos são de interesse. Suas solubilidades em uma mistura fundida de $NaNO_3/KNO_3$ ajustam-se à seguinte expressão:

$$\log s_{H_2} = -5{,}39 - \frac{768}{T/K} \qquad \log s_{CO} = -5{,}98 - \frac{980}{T/K}$$

na qual s é a solubilidade em mol cm⁻³ bar⁻¹. Calcule as entalpias molares padrão de solução dos dois gases a 570 K.

6.13 Seja $\Delta_r G^\circ = -212{,}7\ kJ\ mol^{-1}$ para a reação na pilha de Daniell, a 25°C, com $b(CuSO_4) = 1{,}0 \times 10^{-3}\ mol\ kg^{-1}$ e $b(ZnSO_4) = 3{,}0 \times 10^{-3}\ mol\ kg^{-1}$. Calcule (a) a força iônica de cada solução; (b) os coeficientes médios de atividade iônica em cada compartimento eletródico; (c) o quociente reacional; (d) o potencial-padrão da pilha; e (e) o potencial da pilha. (Considere $\gamma_+ = \gamma_- = \gamma_\pm$ em cada compartimento.)

6.14 Uma pilha combustível desenvolve um potencial elétrico a partir de uma reação química entre reagentes que são fornecidos por uma fonte externa. Qual é o potencial de uma pilha alimentada (a) por hidrogênio e oxigênio, e (b) pela combustão do butano a 1,0 bar e 298 K?

6.15 Embora o eletrodo de hidrogênio seja conceitualmente o eletrodo mais simples, e seja a base do estado de referência dos potenciais elétricos dos sistemas eletroquímicos, ele é um dispositivo incômodo e difícil de operar. Nestas circunstâncias, imaginaram-se vários eletrodos para substituí-lo. Um eletrodo que pode ser usado em seu lugar é o eletrodo de quinidrona. A quinidrona ($Q{\cdot}QH_2$) é um complexo da quinona, $C_6H_4O_2 = Q$, e da hidroquinona, $C_6H_4O_2H_2 = QH_2$. A meia-reação do eletrodo é $Q(aq) + 2\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightarrow QH_2(aq)$, e o respectivo potencial-padrão é $E^\circ = +0{,}6994$ V. Se tivermos a pilha $Hg|Hg_2Cl_2(s)|HCl(aq)|Q{\cdot}QH_2|Au$ e o potencial medido for +0,190 V, qual o pH da solução de HCl? Admita a validade da lei limite de Debye-Hückel.

6.16 Seja a pilha $Zn(s)|ZnCl_2\ (0{,}0050\ mol\ kg^{-1})|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)$, para a qual a reação da pilha é $Hg_2Cl_2(s) + Zn(s) \rightarrow 2\ Hg(l) + 2\ Cl^-(aq) + Zn^{2+}(aq)$. Dados $E^\circ(Zn^{2+},Zn) = -0{,}7628$ V, $E^\circ(Hg_2Cl_2,Hg) = +0{,}2676$ V e sabendo que o potencial da pilha é +1,2272 V, (a) escreva a equação de Nernst da pilha. Determine (b) o potencial-padrão da pilha, (c) $\Delta_r G$, $\Delta_r G^\circ$ e K para a reação da pilha, (d) a atividade iônica média, e o coeficiente médio de atividade iônica do $ZnCl_2$ a partir do potencial medido, e (e) o coeficiente médio de atividade iônica do $ZnCl_2$ a partir da lei limite de Debye-Hückel. (f) Sendo $(\partial E_{pilha}/\partial T)_p = -4{,}52 \times 10^{-4}\ V\ K^{-1}$, calcule $\Delta_r S$ e $\Delta_r H$.

6.17 O potencial da pilha $Pt|H_2(g, p^\circ)|HCl(aq,b)|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)$ foi medido com grande exatidão com os seguintes resultados, a 25°C:

b/(mmol kg⁻¹)	1,6077	3,0769	5,0403	7,6938	10,9474
E/V	0,60080	0,56825	0,54366	0,52267	0,50532

Determine o potencial-padrão da pilha e o coeficiente médio de atividade do HCl em cada molalidade. (Ajuste a melhor reta pelo método dos mínimos quadrados.)

6.18 Publicaram-se os resultados de cuidadosas medidas do potencial da pilha $Pt|H_2(g, p^\circ)|NaOH(aq, 0{,}0100\ mol\ kg^{-1}), NaCl_2(aq, 0{,}01125\ mol\ kg^{-1})|AgCl(s)|Ag$. Entre os dados figuram as seguintes informações:

θ/°C	20,0	25,0	30,0
E_{pilha}/V	1,04774	1,04864	1,04942

Calcule pK_w em cada temperatura e a entalpia-padrão e a entropia-padrão da autoprotólise da água a 25,0°C.

6.19 São dados, abaixo, os resultados das medidas do potencial de pilhas do tipo $Ag|AgX(s)|MX(b_1)|M_xHg|MX(b_2)|AgX(s)|Ag$, nas quais M_xHg representa um amálgama e o eletrólito é um haleto de metal alcalino dissolvido em etileno glicol. Estime o coeficiente de atividade, na concentração assinalada por um asterisco (*) e depois use este valor para calcular os coeficientes de atividade, a partir dos potenciais da pilha, em outras concentrações. Obtenha as respostas com base na seguinte versão da lei de Debye-Hückel generalizada:

$$\log \gamma_\pm = -\frac{AI^{1/2}}{1 + BI^{1/2}} + CI$$

em que se tem $A = 1{,}461$, $B = 1{,}70$, $C = 0{,}20$ e $I = b/b^\circ$. Com $b_2 = 0{,}09141$ mol kg⁻¹:

b_1/(mol kg⁻¹)	0,0555	0,09141*	0,1652	0,2171	1,040	1,350
E/V	−0,0220	0,0000	0,0263	0,0379	0,1156	0,1336

6.20 O potencial-padrão do par $AgCl/Ag,Cl^-$ se ajusta à expressão

$$E^\circ/V = 0{,}23659 - 4{,}8564 \times 10^{-4}(\theta/°C) - 3{,}4205 \times 10^{-6}(\theta/°C)^2 + 5{,}869 \times 10^{-9}(\theta/°C)^3$$

Calcule a energia de Gibbs padrão e a entalpia de formação do $Cl^-(aq)$ e a sua entropia, a 298 K.

6.21‡ A tabela a seguir apresenta o potencial observado para a pilha $Pd|H_2(g, 1\ bar)|BH(aq, b), B(aq, b)|AgCl(s)|Ag$. Cada uma das medidas foi feita para uma concentração equimolar de cloreto de 2-aminopiridínio (BH) e 2-aminopiridina (B). Os resultados foram obtidos a 25°C e foi determinado que $E^\circ_{pilha} = 0{,}22251$ V. Use os dados para calcular o pK_a do ácido, a 25°C, e o coeficiente médio de atividade ($\gamma_\pm$) do BH em função da molalidade (b) e da força iônica (I). Use a lei de Debye-Hückel generalizada para o coeficiente médio de atividade na forma

$$\log \gamma_\pm = -\frac{AI^{1/2}}{1 + BI^{1/2}} + Cb$$

em que $A = 0{,}5091$ e B e C são parâmetros que dependem dos íons. Faça o gráfico do coeficiente médio de atividade, para $b = 0{,}04$ mol kg⁻¹ e $0 \le I \le 0{,}1$.

b/(mol kg⁻¹)	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
E_{pilha}(25°C)/V	0,74452	0,72853	0,71928	0,71314	0,70809
b/(mol kg⁻¹)	0,06	0,07	0,08	0,09	0,10
E_{pilha}(25°C)/V	0,70380	0,70059	0,69790	0,69571	0,69338

Sugestão: Use um software matemático ou uma planilha eletrônica.

Problemas teóricos

6.22 Exprima a constante de equilíbrio da reação em fase gasosa $A + 3\ B \rightleftharpoons 2\ C$ em termos do valor do avanço no equilíbrio, ξ, no caso de A e B estarem inicialmente na proporção estequiométrica. Ache a expressão de ξ em função da pressão total, p, da mistura reacional e esboce o gráfico desta função.

6.23 Encontre uma expressão da energia de Gibbs padrão de reação em uma temperatura T' em termos do seu valor em outra temperatura T e dos coeficientes a, b e c da expressão da capacidade calorífica molar listada na Tabela 2.2. Estime a energia de Gibbs padrão de formação da $H_2O(l)$ a 372 K a partir do seu valor a 298 K.

6.24 Deduza uma expressão para a dependência de K_c em relação à temperatura para uma reação em fase gasosa.

Aplicações à biologia, ciências ambientais e engenharia química

6.25 Vamos investigar a base molecular para a observação de que a reação de hidrólise do ATP é exergônica em pH = 7,0 e 310 K. (a) Pensa-se que a exergonicidade da hidrólise do ATP é devida, em parte, ao fato de que as entropias-padrão de hidrólise dos polifosfatos são positivas. Por que ocorreria um aumento de entropia devido à hidrólise de um grupo trifosfato em um grupo difosfato e em um grupo fosfato? (b) Sob condições idênticas, as energias de Gibbs de hidrólise do H_4ATP e do $MgATP^{2-}$, um complexo entre o íon Mg^{2+} e o ânion ATP^{4-}, são menos negativas do que a energia de Gibbs de hidrólise do ATP^{4-}. Esta observação é usada para dar suporte à hipótese de que a repulsão eletrostática entre grupos fosfato adjacentes é um fator que controla a exergonicidade da hidrólise do ATP. Dê uma explicação racional para esta hipótese e discuta como a evidência experimental dá suporte a esta hipótese. Esses efeitos eletrostáticos influem nos valores de $\Delta_r H$ e de $\Delta_r S$, que entram na determinação da exergonicidade da reação? *Sugestão*: No complexo $MgATP^{2-}$, o íon Mg^{2+} e o ânion ATP^{4-} formam duas ligações: uma que envolve um oxigênio carregado negativamente pertencente ao grupo fosfato terminal do

ATP^{4-} e outra que envolve um oxigênio carregado negativamente pertencente ao grupo fosfato adjacente ao grupo fosfato terminal do ATP^{4-}.

6.26 Para perceber o efeito das condições celulares sobre a capacidade da molécula de ATP em impulsionar processos bioquímicos, compare a energia de Gibbs padrão de hidrólise do ATP para ADP com a energia de Gibbs de reação em um ambiente a 37°C no qual o pH é igual a 7,0 e as concentrações de ATP, ADP e P_i são todas iguais a 1,0 μmol dm^{-3}.

6.27 Em condições-padrão bioquímicas, a respiração aeróbica produz aproximadamente 38 moléculas de ATP por molécula de glicose que é completamente oxidada. (a) Qual é a eficiência percentual da respiração aeróbica em condições-padrão bioquímicas? (b) As condições seguintes são mais prováveis de serem observadas numa célula viva: $p_{CO_2} = 5{,}3 \times 10^{-2}$ atm, $p_{O_2} = 0{,}132$ atm, [glicose] = $5{,}6 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3}, [ATP] = [ADP] = [P_i] = $1{,}0 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3}, pH = 7,4, $T = 310$ K. Considerando que as atividades possam ser substituídas pelas molaridades, calcule a eficiência da respiração aeróbica nestas condições fisiológicas. (c) Um típico motor a diesel opera entre $T_c = 873$ K e $T_h = 1923$ K com uma eficiência que é aproximadamente 75% do limite teórico de $(1 - T_c/T_h)$ (veja a Seção 3.2). Compare a eficiência deste típico motor a diesel com a da respiração aeróbica em condições fisiológicas típicas (veja a parte b). Por que a conversão de energia biológica é mais ou menos eficiente do que a conversão de energia num motor a diesel?

6.28 Nas bactérias anaeróbicas, a fonte de carbono pode ser uma molécula diferente da glicose e o aceptor final de elétrons é alguma molécula diferente do O_2. Uma bactéria poderia evoluir para utilizar o par etanol/nitrato em vez do par glicose/O_2 como uma fonte de energia metabólica?

6.29 Os potenciais-padrão de proteínas não são normalmente medidos pelos métodos descritos neste capítulo, pois as proteínas, frequentemente, perdem a sua estrutura nativa, e a sua função, quando reagem na superfície dos eletrodos. Em um método alternativo, a proteína oxidada reage com um doador de elétrons apropriado, em solução. O potencial-padrão da proteína é, então, determinado através da equação de Nernst, das concentrações de equilíbrio de todas as espécies em solução, e do potencial-padrão do doador de elétrons, que é conhecido. Vamos ilustrar esse método com a proteína citrocromo *c*. A reação entre o citocromo *c*, cyt, e o 2,6-dicloroindofenol, D, envolvendo um elétron, pode ser acompanhada espectrofotometricamente, pois cada uma das quatro espécies, em solução, tem uma cor diferente, ou seja, um espectro de absorção diferente. Escrevemos a reação como $cyt_{ox} + D_{red} \rightleftharpoons cyt_{red} + D_{ox}$, na qual os índices "ox" e "red" simbolizam os estados oxidado e reduzido, respectivamente. (a) Considere que E°_{cyt} e E°_{D} são os potenciais-padrão do citocromo *c* e de *D*, respectivamente. Mostre que o gráfico do $\ln([D_{ox}]_{eq}/[D_{red}]_{eq})$ contra $\ln([cyt_{ox}]_{eq}/[cyt_{red}]_{eq})$, em equilíbrio ("eq"), é uma reta com coeficiente angular igual a 1, e que intercepta o eixo das ordenadas em $F(E^{\circ}_{cyt} - E^{\circ}_{D})/RT$, onde as atividades em equilíbrio foram substituídas pelos valores numéricos das concentrações molares (molaridades) em equilíbrio. (b) Os dados seguintes foram obtidos para a reação entre o citocromo *c* oxidado e D reduzido, numa solução-tampão de pH igual a 6,5, a 298 K. As razões $[D_{ox}]_{eq}/[D_{red}]_{eq}$ e $[cyt_{ox}]_{eq}/[cyt_{red}]_{eq}$ foram determinadas pela titulação de uma solução contendo citocromo *c* oxidado, e D reduzido, com uma solução de ascorbato de sódio, que é um forte redutor. A partir dos dados e do potencial-padrão de D, que é igual a 0,237 V, determine o potencial-padrão do citocromo *c* em pH 6,5 e a 298 K.

$[D_{ox}]_{eq}/[D_{red}]_{eq}$	0,00279	0,00843	0,0257	0,0497	0,0748	0,238	0,534
$[cyt_{ox}]_{eq}/[cyt_{red}]_{eq}$	0,0106	0,0230	0,0894	0,197	0,335	0,809	1,39

6.30‡ A dimerização do ClO na estratosfera da região Antártida, no inverno, desempenha um papel que se acredita importante na grande rarefação sazonal da camada de ozônio. As seguintes constantes de equilíbrio estão baseadas em medidas sobre a reação $2\,ClO(g) \rightarrow (ClO)_2(g)$.

T/K	233	248	258	268	273	280
K	$4{,}13 \times 10^{8}$	$5{,}00 \times 10^{7}$	$1{,}45 \times 10^{7}$	$5{,}37 \times 10^{6}$	$3{,}20 \times 10^{6}$	$9{,}62 \times 10^{5}$
T/K	288	295	303			
K	$4{,}28 \times 10^{5}$	$1{,}67 \times 10^{5}$	$6{,}02 \times 10^{4}$			

(a) Deduza os valores de D_rH° e D_rS° para esta reação. (b) Calcule a entalpia-padrão de formação e a entropia-padrão molar do $(ClO)_2$, sabendo que $D_fH^{\circ}(ClO) = +101{,}8$ kJ mol^{-1} e $S^{\circ}_m(ClO) = 226{,}6$ J K^{-1} mol^{-1}.

6.31‡ Os hidratos do ácido nítrico têm sido muito estudados como possíveis catalisadores de reações heterogêneas que levam à formação do buraco na camada de ozônio da Antártida. As energias de Gibbs padrão de reação para as reações seguintes são:

(i) $H_2O\,(g) \rightarrow H_2O\,(s)$ $\quad \Delta_rG^{\circ} = -23{,}6$ kJ mol^{-1}

(ii) $H_2O\,(g) + HNO_3\,(g) \rightarrow HNO_3{\cdot}H_2O\,(s)$ $\quad \Delta_rG^{\circ} = -57{,}2$ kJ mol^{-1}

(iii) $2\,H_2O\,(g) + HNO_3\,(g) \rightarrow HNO_3{\cdot}2H_2O\,(s)$ $\quad \Delta_rG^{\circ} = -85{,}6$ kJ mol^{-1}

(iv) $3\,H_2O\,(g) + HNO_3\,(g) \rightarrow HNO_3{\cdot}3H_2O\,(s)$ $\quad \Delta_rG^{\circ} = -112{,}8$ kJ mol^{-1}

Qual dos sólidos é termodinamicamente mais estável a 190 K, se $p_{H_2O} = 1{,}3 \times 10^{-7}$ bar e $p_{HNO_3} = 4{,}1 \times 10^{-10}$ bar? *Sugestão*: Calcule Δ_rG para cada reação nas condições mencionadas; se mais de um sólido formar-se espontaneamente, verifique a Δ_rG da conversão de um sólido no outro.

6.32‡ Admita que um catalisador de ferro numa determinada indústria faça com que a produção de amônia seja mais barata a 450°C, quando a pressão é tal que a Δ_rG para a reação $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \rightarrow NH_3(g)$ seja igual a −500 J mol^{-1}. (a) Qual o valor desta pressão? (b) Admita agora que um novo catalisador é desenvolvido, de modo que a produção mais barata seja a 400°C quando a pressão faz com que o valor de Δ_rG seja o mesmo. Que pressão é necessária quando o novo catalisador é usado? Quais são as vantagens do novo catalisador? Admita que (i) todos os gases são perfeitos ou que (ii) todos os gases são gases de van der Waals. Isotermas de $\Delta_rG(T, p)$ na faixa de pressão de 400 atm ≥ p ≥ 100 atm são necessárias para se obter a resposta. (c) O gráfico das isotermas confirma o princípio de Le Chatelier em relação à resposta do equilíbrio para variações de temperatura e pressão?

PARTE 2A Estrutura

Na Parte 1 examinamos as propriedades da matéria como um todo sob o ponto de vista da termodinâmica. Na Parte 2A e 2B (Volume 2, Capítulos 11-19), vamos examinar as estruturas e propriedades dos átomos e moléculas individuais sob o ponto de vista da mecânica quântica. Os dois pontos de vista se juntam no Capítulo 15.

Teoria quântica: introdução e princípios

7

Este capítulo apresenta alguns princípios básicos da mecânica quântica. Inicialmente, analisaremos os resultados experimentais que abalaram os conceitos da física clássica. Esses resultados levaram à conclusão de que as partículas não podem ter energias arbitrárias e que os conceitos clássicos de "partícula" e "onda" se unificam. As falhas da mecânica clássica inspiraram a formulação de um novo conjunto de conceitos e a estruturação da mecânica quântica. Nesta teoria, todas as propriedades de um sistema exprimem-se em termos de uma função de onda que se obtém pela resolução da equação de Schrödinger. Veremos como interpretar as funções de onda. Finalmente, apresentaremos algumas técnicas da mecânica quântica em termos de operadores e veremos que elas levam ao princípio da incerteza, que é uma das modificações mais profundas da visão dada pela mecânica clássica.

Antigamente se pensava que o movimento dos átomos e das partículas subatômicas pudesse ser expresso mediante as leis da **mecânica clássica**, as leis do movimento expostas no século XVII por Isaac Newton, pois essas leis tiveram grande sucesso na explicação dos movimentos dos objetos do dia a dia e dos planetas. A partir do final do século XIX, porém, acumularam-se indícios experimentais que mostravam as falhas da mecânica clássica quando ela era aplicada ao movimento de partículas tão pequenas quanto os elétrons. Foi necessária toda uma evolução, até a década de 1920, para se formularem conceitos e equações apropriadas para a descrição daqueles movimentos. Neste capítulo descreveremos os conceitos desta nova mecânica, chamada de **mecânica quântica**, e depois os aplicaremos no restante do texto.

As origens da mecânica quântica

Os princípios básicos da mecânica clássica estão resumidos na *Informação adicional 7.1*. De forma bem resumida eles mostram que na física clássica: (1) é possível prever a trajetória exata das partículas e especificar as posições e os momentos a cada instante, e (2) é possível excitar os modos dos movimentos de translação, de rotação e de vibração para qualquer valor de energia pelo simples controle das forças aplicadas. Essas conclusões confirmam-se pela experiência quotidiana. Entretanto, a experiência quotidiana não se estende aos átomos individuais. Experimentos cuidadosos, do tipo dos que se mencionam a seguir, mostraram que a mecânica clássica falha ao analisar as transferências de quantidades muito pequenas de energia e os movimentos de corpos com massa muito pequena.

Investigaremos também as propriedades da luz. Na física clássica, a luz é descrita como radiação eletromagnética, ou seja, uma radiação que é caracterizada em termos de um **campo eletromagnético**, uma perturbação elétrica e magnética oscilante que se espalha como uma onda harmônica, um deslocamento ondulatório que pode ser expresso em termos de funções seno ou cosseno (veja *Fundamentos* F.6), através do espaço vazio, do vácuo. Essas ondas são geradas pela aceleração da carga elétrica, como, por exemplo, pelo movimento oscilatório dos elétrons na antena de um rádio transmissor. A onda viaja numa velocidade constante denominada *velocidade da luz*, c, cujo valor é em torno de 3×10^8 m s^{-1}. Como seu nome sugere, um campo eletromagnético tem duas componentes, um **campo elétrico** que atua sobre partículas carregadas (sejam elas estacionárias ou não) e um **campo magnético** que atua somente sobre partículas carregadas que se movimentam. O campo eletromagnético é caracterizado por um **comprimento de onda**, λ (lambda), a distância entre os picos vizinhos da onda, e sua **frequência**, ν (ni), o número de vezes por segundo em que seu deslocamento em um ponto fixo retorna ao seu valor original (Fig. 7.1). A frequência é medida em *hertz*,

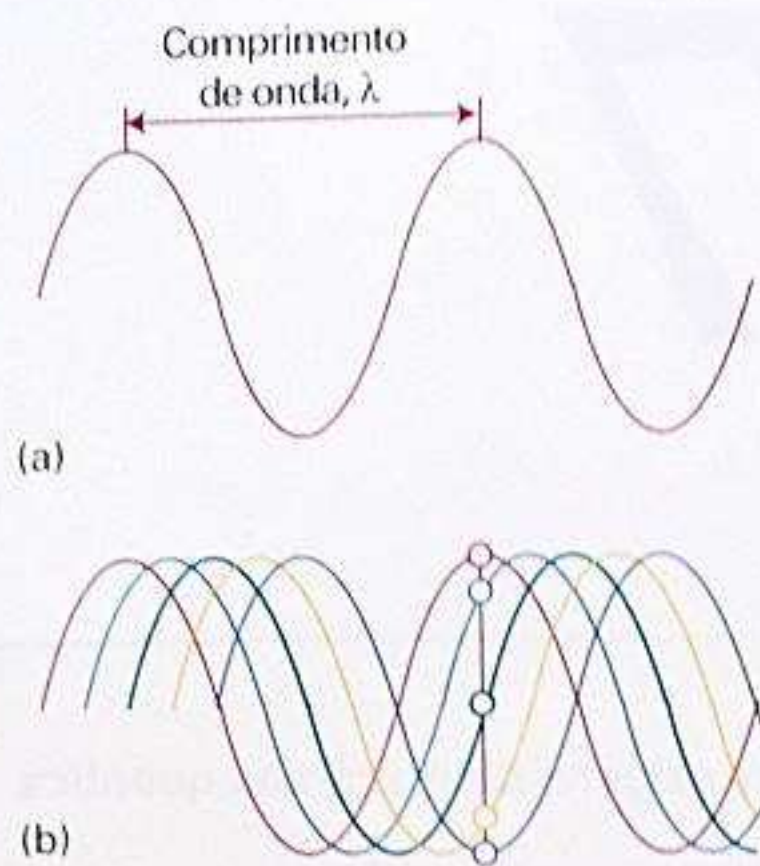



Fig. 7.1 (a) O comprimento de onda, λ, de uma onda é a distância pico a pico. (b) Nesta figura a onda está se deslocando para a direita com uma velocidade c. Em uma dada posição, a amplitude instantânea da onda varia através de um ciclo completo (os cinco pontos mostram metade de um ciclo). A frequência, ν, é o número de ciclos por segundo que ocorrem em um determinado ponto.

em que 1 Hz = 1 s⁻¹. O comprimento de onda e a frequência de uma onda eletromagnética estão relacionados por

$$\lambda\nu = c \tag{7.1}$$

Portanto, quanto menor o comprimento de onda, maior a frequência. As características da onda também são dadas através do **número de onda**, $\tilde{\nu}$ (ni til), da radiação, em que

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \tag{7.2}$$

Números de onda são expressos normalmente em centímetros recíprocos (cm^{-1}).

A Fig. 7.2 resume o **espectro eletromagnético**, a descrição e a classificação do campo eletromagnético de acordo com a sua frequência e comprimento de onda. A "luz" é a radiação eletromagnética que atinge a região visível do espectro. A luz branca é uma mistura de radiação eletromagnética com comprimentos de onda na faixa de mais ou menos 400 nm até aproximadamente 700 nm (1 nm = 10^{-9} m). Nossos olhos percebem os diferentes comprimentos de onda nesta faixa como cores diferentes. Assim, pode ser dito que a luz branca é uma mistura da luz de todas as cores diferentes.

7.1 A quantização da energia

Pontos fundamentais **(a) A abordagem clássica da descrição da radiação do corpo negro leva à catástrofe do ultravioleta. (b) Para evitar essa catástrofe, Planck propôs que o campo eletromagnético só poderia absorver quantidades discretas de energia. (c) As propriedades térmicas dos sólidos, especificamente suas capacidades caloríficas, também fornecem evidência de que as vibrações dos átomos só podem absorver quantidades discretas de energia. (d) Os espectros atômicos e moleculares mostram que átomos e moléculas só podem absorver quantidades discretas de energia.**

As falhas na mecânica clássica e a sua substituição pela mecânica quântica foram impulsionadas, como sempre ocorre na ciência, pela observação de que os resultados experimentais eram conflitantes com as previsões da teoria vigente. Nesta seção apresentamos três exemplos de experimentos realizados ao final do século XIX que contradiziam a teoria em vigor. Esses experimentos indicaram aos cientistas que a energia só pode ser transferida em quantidades discretas.

(a) A radiação do corpo negro

Um corpo quente emite radiação eletromagnética. Em temperaturas elevadas, uma apreciável fração dessa radiação está na região visível e a maior proporção de luz azul de menor comprimento de onda aumenta quando a temperatura se eleva. Este é o comportamento que se observa quando um bastão de ferro aquecido ao rubro se torna branco brilhante em temperatura mais alta. A dependência está ilustrada na Fig. 7.3, que mostra como varia a emissão de energia com o comprimento de onda, em várias temperaturas. As curvas da figura são as de um emissor ideal, denominado **corpo negro**, um corpo capaz de emitir e de absorver uniformemente todas as frequências da radiação. Uma boa aproximação do comportamento de um corpo negro é obtida abrindo-se um pequenino orifício em uma cavidade oca mantida à temperatura constante. A radiação eletromagnética que escapa

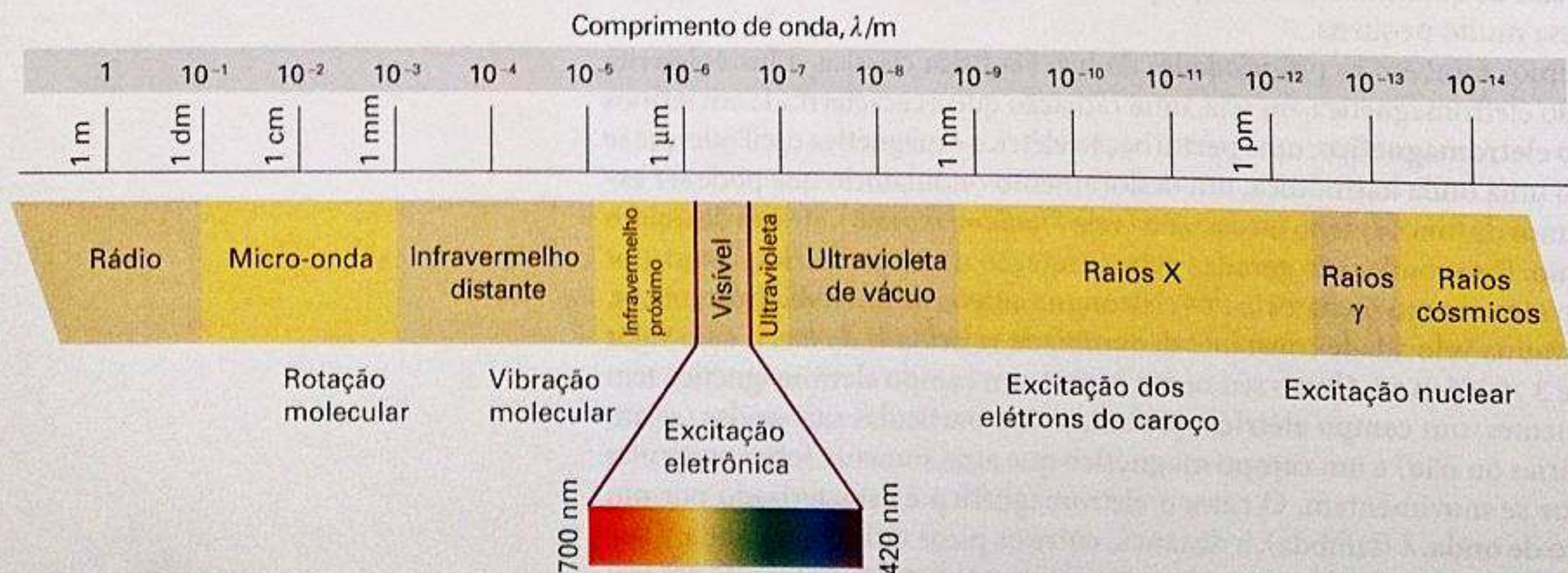



Fig. 7.2 O espectro eletromagnético e a classificação das regiões espectrais.

pelo orifício foi absorvida e reemitida muitas vezes pelas paredes internas da cavidade e está em equilíbrio térmico com essas paredes (Fig. 7.4).

A abordagem adotada pelos cientistas do século XIX para explicar a radiação do corpo negro foi a de calcular a **densidade de energia**, $d\mathcal{E}$, a energia total em uma região do campo eletromagnético dividida pelo volume da região (unidades: joules por metro cúbico, J m^{-3}) devida a todos os osciladores correspondentes aos comprimentos de onda entre λ e $\lambda + d\lambda$. Essa densidade de energia é proporcional à largura, $d\lambda$, desse intervalo, e é expressa como

$$d\mathcal{E}(\lambda,T) = \rho(\lambda,T)d\lambda \quad (7.3)$$

em que ρ (rô), a constante de proporcionalidade entre $d\mathcal{E}$ e $d\lambda$, é a **densidade de estados** (unidades: joules por metro^4, J m^{-4}). Uma alta densidade de estados no comprimento de onda λ e temperatura T significa simplesmente que existe muita energia associada com os comprimentos de onda que ficam entre λ e $\lambda + d\lambda$ àquela temperatura. A densidade de energia total em uma região é a integral sobre todos os comprimentos de onda:

$$\mathcal{E}(T) = \int_0^\infty \rho(\lambda,T)d\lambda \quad (7.4)$$

e depende da temperatura: quanto maior a temperatura, maior a densidade de energia. Assim como a massa de um objeto é sua massa específica multiplicada pelo seu volume, a energia total em uma região de volume V é obtida multiplicando-se a densidade de energia total pelo volume da região:

$$E(T) = V\mathcal{E}(T) \quad (7.5)$$

O físico Lorde Rayleigh considerou o campo eletromagnético como um conjunto de osciladores com todas as frequências possíveis. Observou que a presença de radiação com a frequência ν (e, portanto, com o comprimento de onda $\lambda = c/\nu$) significava que o oscilador eletromagnético correspondente a esta frequência teria sido excitado (Fig. 7.5). Rayleigh sabia que, segundo o princípio da equipartição clássica (*Fundamentos* F.5b), a energia média de cada um dos osciladores é kT, independentemente de sua frequência. Depois, com a contribuição sugerida por James Jeans, ele chegou à **lei de Rayleigh-Jeans** para a densidade de estados:

$$\rho(\lambda,T) = \frac{8\pi kT}{\lambda^4} \quad \text{Lei de Rayleigh-Jeans} \quad (7.6)$$

em que k é a constante de Boltzmann ($k = 1{,}381 \times 10^{-23}$ J K^{-1}).

Embora a lei de Rayleigh-Jeans tenha bastante êxito nos comprimentos de onda grandes (frequências baixas), ela fracassa fragorosamente nos comprimentos de onda pequenos (frequências altas). Assim, quando λ diminui, ρ aumenta sem passar por um máximo (Fig. 7.6). A equação, portanto, prevê que osciladores de comprimento de onda muito curto (correspondentes à luz ultravioleta, aos raios X e mesmo aos raios γ) estão fortemente excitados, mesmo na temperatura ambiente. A densidade de energia total em uma região, a integral na Eq. 7.4, também é infinita em qualquer temperatura acima de zero. Este resultado absurdo, que implica uma grande quantidade de energia ser irradiada na região de alta frequência do espectro eletromagnético, é conhecido como a **catástrofe do ultravioleta**. Segundo a física clássica, os corpos frios deveriam irradiar nas regiões do visível e do ultravioleta e deveriam brilhar no escuro; na realidade, não haveria escuridão.

Em 1900, o físico alemão Max Planck descobriu que poderia explicar os resultados das observações experimentais se admitisse que a energia de cada oscilador eletromagnético estivesse limitada a certos valores discretos e não poderia ser alterada arbitrariamente. Esta proposta colide frontalmente com o ponto de vista da física clássica em que todas as energias possíveis são permitidas e qualquer oscilador tem uma energia média kT. A limitação de a energia ter somente valores discretos é chamada de **quantização da energia**. Em especial, Planck descobriu que poderia reproduzir a distribuição de valores observada experimentalmente se admitisse que as energias permitidas do oscilador eletromagnético de frequência ν eram múltiplos inteiros de $h\nu$:

$$E = nh\nu \qquad n = 0, 1, 2, \ldots \quad (7.7)$$

em que h é uma constante fundamental, chamada, nos dias de hoje, **constante de Planck**. Com base nesta hipótese, Planck foi capaz de obter a **distribuição de Planck**:

$$\rho(\lambda,T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5(e^{hc/\lambda kT} - 1)} \quad \text{Distribuição de Planck} \quad (7.8)$$

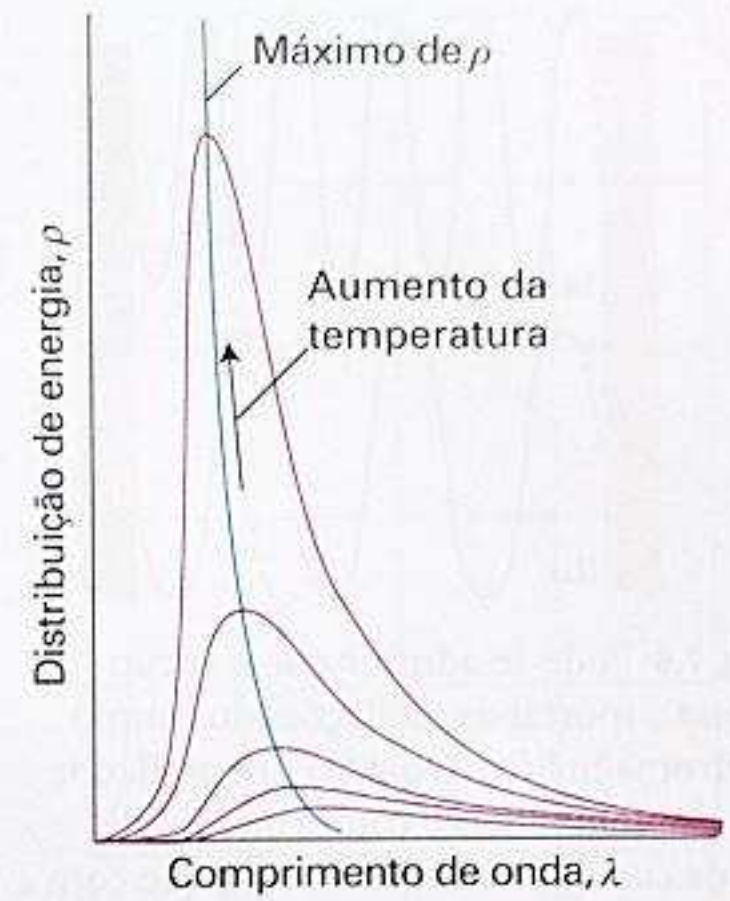



Fig. 7.3 Distribuição de energia numa cavidade de corpo negro em diversas temperaturas. Observe como a densidade de energia aumenta na região de comprimentos de onda menores à medida que a temperatura se eleva, e como o máximo se desloca para comprimentos de onda menores. A densidade de energia total (isto é, a área subtendida pela curva) aumenta quando a temperatura aumenta (aumenta como T^4).

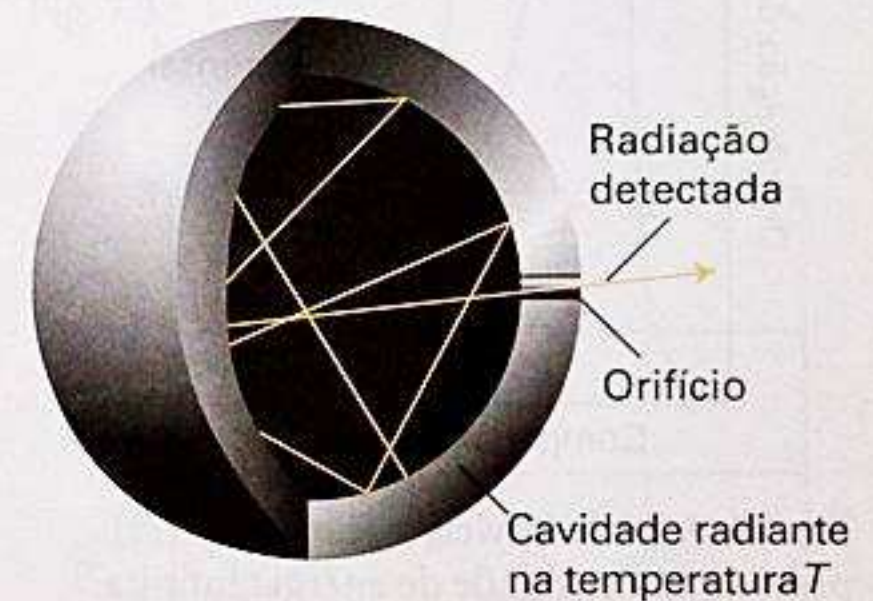



Fig. 7.4 Um modelo experimental de um corpo negro é uma cavidade oca que tem um pequeno orifício nas suas paredes, mas que no restante é rigorosamente fechada. A radiação reflete-se muitas vezes no interior da cavidade e entra em equilíbrio térmico com as paredes mantidas na temperatura T. A radiação que escapa pelo pequeno orifício tem as mesmas características que a radiação contida na cavidade.

(a)

(b)

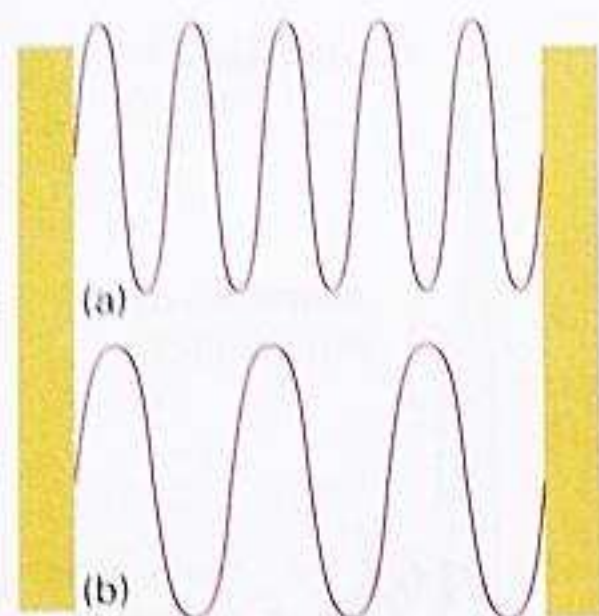



Fig. 7.5 Pode-se admitir que o vácuo possa suportar as oscilações do campo eletromagnético. Quando um oscilador de alta frequência e comprimento de onda curto (a) é excitado, radiação com a frequência correspondente está presente no campo. A presença de radiação de baixa frequência e comprimento de onda grande (b) é sinal de que o oscilador com a frequência correspondente foi excitado.

Lei de Rayleigh-Jeans

Experimental

Distribuição de energia, ρ

Comprimento de onda, λ

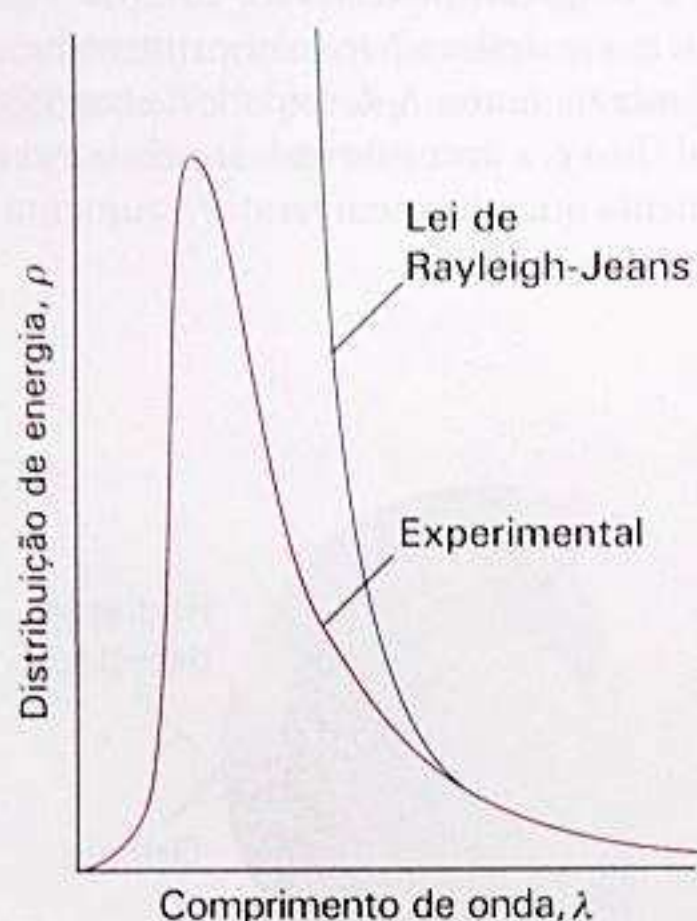



Fig. 7.6 A lei de Rayleigh-Jeans (Eq. 7.6) prevê uma densidade de energia infinita nos comprimentos de onda curtos. Esta previsão é conhecida como a *catástrofe do ultravioleta*.

Um breve comentário

A expansão em série de uma função exponencial é dada por $e^x = 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \cdots$. Se $x \ll 1$, uma boa aproximação é considerar que $e^x \approx 1 + x$. Por exemplo, $e^{0,01} = 1{,}010050... \approx 1 + 0{,}01$.

Esta expressão ajusta-se muito bem à curva experimental em todos os comprimentos de onda (Fig. 7.7), e o valor de h, que é um parâmetro indeterminado na teoria, pode ser obtido pelo ajuste da expressão aos pontos experimentais. O valor aceito nos dias de hoje para h é $6{,}626 \times 10^{-34}$ J s.

Como sempre, vale a pena "ler" o conteúdo de uma equação:

1. A distribuição de Planck lembra a da lei de Rayleigh-Jeans (Eq. 7.6) a menos do fator exponencial, muito importante, no denominador. No caso de comprimentos de onda curtos, $hc/\lambda kT \gg 1$ e $e^{hc/\lambda kT} \to \infty$ mais rapidamente do que $\lambda^5 \to 0$; portanto, $\rho \to 0$ quando $\lambda \to 0$ ou $\nu \to \infty$. Logo, a densidade de energia tende a zero nas frequências elevadas, o que é confirmado pela experiência.

2. No caso de comprimentos de onda grandes, $hc/\lambda kT \ll 1$, e o denominador na distribuição de Planck pode ser substituído por

$$e^{hc/\lambda kT} - 1 = \left(1 + \frac{hc}{\lambda kT} + \cdots\right) - 1 \approx \frac{hc}{\lambda kT}$$

Quando esta aproximação é feita na Eq. 7.8, verificamos que a lei de Planck se transforma na de Rayleigh-Jeans.

3. Como podemos inferir do gráfico na Fig. 7.7, a densidade de energia total (a integral na Eq. 7.4 e, portanto, a área sob a curva) não é mais infinita. De fato,

$$\mathcal{E}(T) = \int_0^\infty \frac{8\pi hc}{\lambda^5(e^{hc/\lambda kT} - 1)} d\lambda = aT^4 \quad \text{com} \quad a = \frac{8\pi^5 k^4}{15(hc)^3} \tag{7.9}$$

Ou seja, a densidade de energia aumenta com a quarta potência da temperatura.

• **Uma breve ilustração**

Podemos ver agora por que uma lâmpada incandescente é tão eficaz. Antes de ser ligada, a densidade de energia no interior do bulbo de vidro corresponde a cerca de 20°C (293 K). Quando ela é ligada, a temperatura do filamento sobe para cerca de 2000 K. A densidade de energia aumenta por um fator de $(2000 \text{ K}/293 \text{ K})^4 \approx 2000$, produzindo luz quase branca. •

É fácil perceber a razão do fracasso da dedução de Rayleigh e a do êxito da hipótese de Planck. O movimento térmico dos átomos do material das paredes da cavidade do corpo negro excita os osciladores do campo eletromagnético. De acordo com a mecânica clássica, todos os osciladores do campo compartilham igualmente da energia atribuída às paredes, e, por isso, mesmo as frequências mais elevadas são excitadas. É a excitação hipotética desses osciladores de alta frequência que leva à catástrofe do ultravioleta. Pela hipótese de Planck, porém, os osciladores só se excitam quando podem adquirir energia pelo menos igual a $h\nu$. Esta energia é muito grande no caso dos osciladores de frequência muito alta, que ficam então inativos. O efeito da quantização é o de reduzirem-se as contribuições dos osciladores de frequência elevada, pois não podem ser significativamente excitados com a energia disponível para a excitação.

(b) Capacidades caloríficas

No início do século XIX, os cientistas franceses Pierre-Louis Dulong e Alexis-Thérèse Petit determinaram as capacidades caloríficas, $C_V = (\partial U/\partial T)_V$ (Seção 2.4), de diversos sólidos monoatômicos. Com base em resultados experimentais não muito firmes, eles sugeriram que as capacidades caloríficas molares de todos os sólidos monoatômicos fossem iguais, com um valor aproximado de 25 J K^{-1} mol^{-1} (em unidades modernas).

A lei de Dulong e Petit é fácil de ser justificada em termos da física clássica, quase da mesma forma com que Rayleigh tentou explicar a radiação de corpo negro. Se a física clássica fosse válida, então o princípio da equipartição poderia ser usado para inferir que a energia média de um átomo, quando ele oscila em torno da posição média que ocupa num sólido, é igual a kT para cada direção do deslocamento. Como cada átomo oscila de maneira independente em três direções, a energia média da oscilação de cada átomo é $3kT$. Para N átomos, a energia total é $3NkT$. A contribuição do movimento de oscilação dos átomos para a energia interna molar do sólido é então

$$U_m = 3N_A kT = 3RT \tag{7.10a}$$

pois $N_A k = R$, a constante dos gases perfeitos. Portanto, a capacidade calorífica molar a volume constante é

$$C_{V,\mathrm{m}} = \left(\frac{\partial U_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_V = 3R \qquad (7.10b)$$

Este resultado, com $3R = 24{,}9\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$, tem uma concordância notável com o valor mencionado por Dulong e Petit.

Infelizmente, desvios significativos da lei de Dulong e Petit foram observados quando avanços nas técnicas de refrigeração possibilitaram a medição das capacidades caloríficas a temperaturas baixas. verificou-se, então, que as capacidades caloríficas molares de todos os sólidos monoatômicos, em temperaturas baixas, são menores do que $3R$ e que tendem a 0 quando $T \to 0$. Para explicar este comportamento, Einstein (em 1905) admitiu que cada átomo oscilava em torno da sua posição de equilíbrio com uma única frequência ν. Ele admitiu também a hipótese de Planck, afirmando que a energia das oscilações está confinada a valores discretos dados por $nh\nu$, em que n é um número inteiro. Einstein descartou o resultado da equipartição, calculou a contribuição vibracional dos átomos à energia molar total do sólido (por um método descrito na Seção 16.4, Vol. 2) e obteve uma expressão conhecida como a **fórmula de Einstein:**

$$C_{V,\mathrm{m}}(T) = 3Rf_\mathrm{E}(T) \qquad f_\mathrm{E}(T) = \left(\frac{\theta_\mathrm{E}}{T}\right)^2 \left(\frac{\mathrm{e}^{\theta_\mathrm{E}/2T}}{\mathrm{e}^{\theta_\mathrm{E}/T} - 1}\right)^2 \qquad \text{Fórmula de Einstein} \qquad (7.11)$$

A **temperatura Einstein,** $\theta_\mathrm{E} = h\nu/k$, é um dos modos de exprimir a frequência de oscilação dos átomos na forma de uma temperatura: uma frequência alta corresponde a uma temperatura Einstein elevada.

Como sempre, vamos agora "ler" esta expressão:

1. Em temperaturas altas (isto é, quando $T \gg \theta_\mathrm{E}$), as exponenciais em f_E podem ser expandidas como $1 + \theta_\mathrm{E}/T + \ldots$, desprezando-se os termos de ordem superior. O resultado é então

$$f_\mathrm{E}(T) = \left(\frac{\theta_\mathrm{E}}{T}\right)^2 \left\{\frac{1 + \theta_\mathrm{E}/2T + \cdots}{(1 + \theta_\mathrm{E}/T + \cdots) - 1}\right\}^2 \approx 1 \qquad (7.12a)$$

Portanto, o resultado clássico ($C_{V,\mathrm{m}} = 3R$) aparece nas temperaturas elevadas.

2. Nas temperaturas baixas, quando $T \ll \theta_\mathrm{E}$,

$$f_\mathrm{E}(T) \approx \left(\frac{\theta_\mathrm{E}}{T}\right)^2 \left(\frac{\mathrm{e}^{\theta_\mathrm{E}/2T}}{\mathrm{e}^{\theta_\mathrm{E}/T}}\right)^2 = \left(\frac{\theta_\mathrm{E}}{T}\right)^2 \mathrm{e}^{-\theta_\mathrm{E}/T} \qquad (7.12b)$$

A função exponencial fortemente decrescente tende a zero muito mais rapidamente do que $1/T$ tende a infinito; de modo que $f_\mathrm{E} \to 0$ quando $T \to 0$, e a capacidade calorífica também tende a zero.

Assim, a fórmula de Einstein explica a diminuição da capacidade calorífica nas temperaturas baixas. A razão física deste sucesso é que, em baixas temperaturas, o número de osciladores que possuem energia suficiente para oscilar significativamente é pequeno, e o sólido se comporta como se contivesse muito menos átomos que tem na realidade. Em temperaturas mais altas, há energia suficiente para que todos os osciladores fiquem ativos, e todos os $3N$ osciladores contribuem para a energia; a capacidade calorífica aproxima-se, então, do seu valor clássico.

A Fig. 7.8 mostra a dependência entre a capacidade calorífica e a temperatura, de acordo com a fórmula de Einstein. A forma geral da curva é satisfatória, mas a concordância numérica é bastante ruim. Essa discordância provém da hipótese admitida por Einstein de todos os átomos oscilarem com a mesma frequência, quando na realidade oscilam sobre um intervalo de frequências que vai de zero até um valor máximo, ν_D. Essa complicação pode ser levada em conta num cálculo mais complexo, tomando-se a média sobre todas as frequências presentes. O resultado final exprime-se na **fórmula de Debye**:

$$C_{V,\mathrm{m}} = 3Rf_\mathrm{D}(T) \qquad f_\mathrm{D}(T) = 3\left(\frac{T}{\theta_\mathrm{D}}\right)^3 \int_0^{\theta_\mathrm{D}/T} \frac{x^4 \mathrm{e}^x}{(\mathrm{e}^x - 1)^2}\mathrm{d}x \qquad \text{Fórmula de Debye} \qquad (7.13)$$

em que $\theta_\mathrm{D} = h\nu_\mathrm{D}/k$ é a temperatura Debye. A integral na Eq. 7.13 tem que ser calculada numericamente, mas isto é simples com um programa de cálculo adequado. Os detalhes desta modificação, que levam à melhoria significativa do modelo, como mostra a Fig. 7.9, não devem desviar a nossa atenção do ponto principal que desejamos realçar, ou seja, para explicar as propriedades térmicas dos sólidos é indispensável introduzir a quantização da energia.

Fig. 7.7 A distribuição de Planck (Eq. 7.8) explica bem a distribuição de radiação determinada experimentalmente. A hipótese da quantização de Planck praticamente extingue as contribuições dos osciladores de alta frequência e comprimentos de onda curtos. Nos comprimentos de onda longos, a distribuição concorda com a de Rayleigh-Jeans.

InterAtividade Faça o gráfico da distribuição de Planck em várias temperaturas e confirme que a Eq. 7.8 prediz o comportamento resumido pela Fig. 7.3.

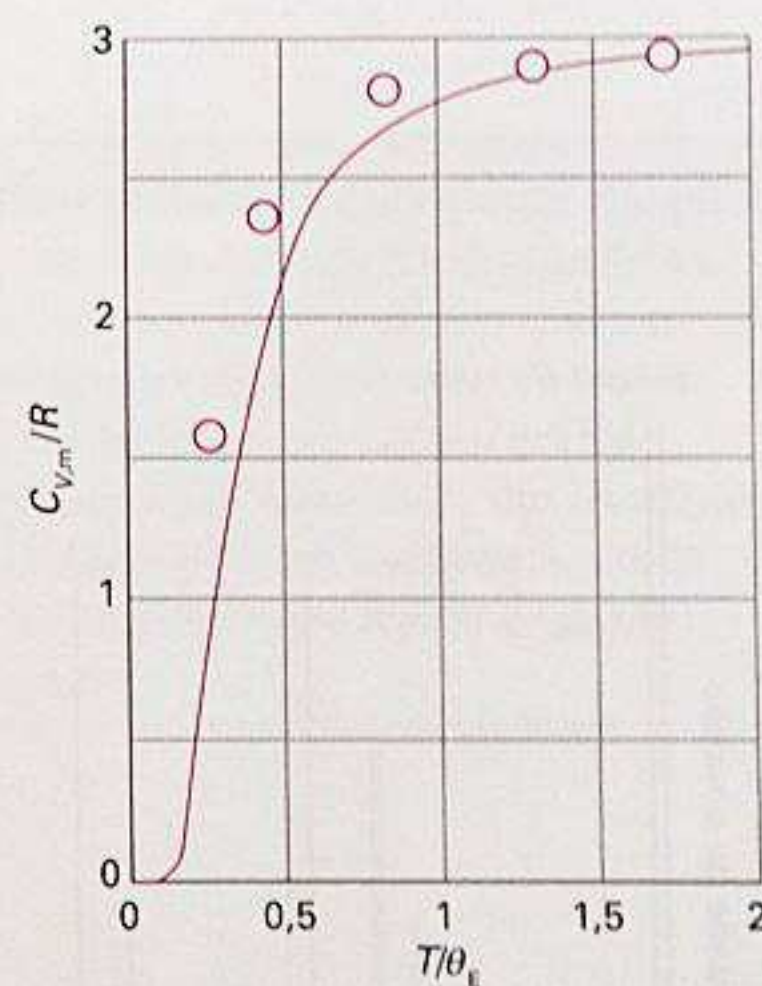



Fig. 7.8 A capacidade calorífica molar medida experimentalmente em temperaturas baixas e a variação com a temperatura, conforme a previsão de Einstein. A equação que ele propôs (Eq. 7.11) traduz bem a dependência funcional, mas conduz sempre a valores menores do que os encontrados.

InterAtividade Usando a Eq. 7.11, faça o gráfico de $C_{V,\mathrm{m}}$ contra T para vários valores da temperatura Einstein θ_E. Em baixa temperatura, uma elevação de θ_E resulta em um aumento ou uma diminuição de $C_{V,\mathrm{m}}$? Estime a temperatura em que o valor de $C_{V,\mathrm{m}}$ alcança o valor clássico dado pela Eq. 7.10.

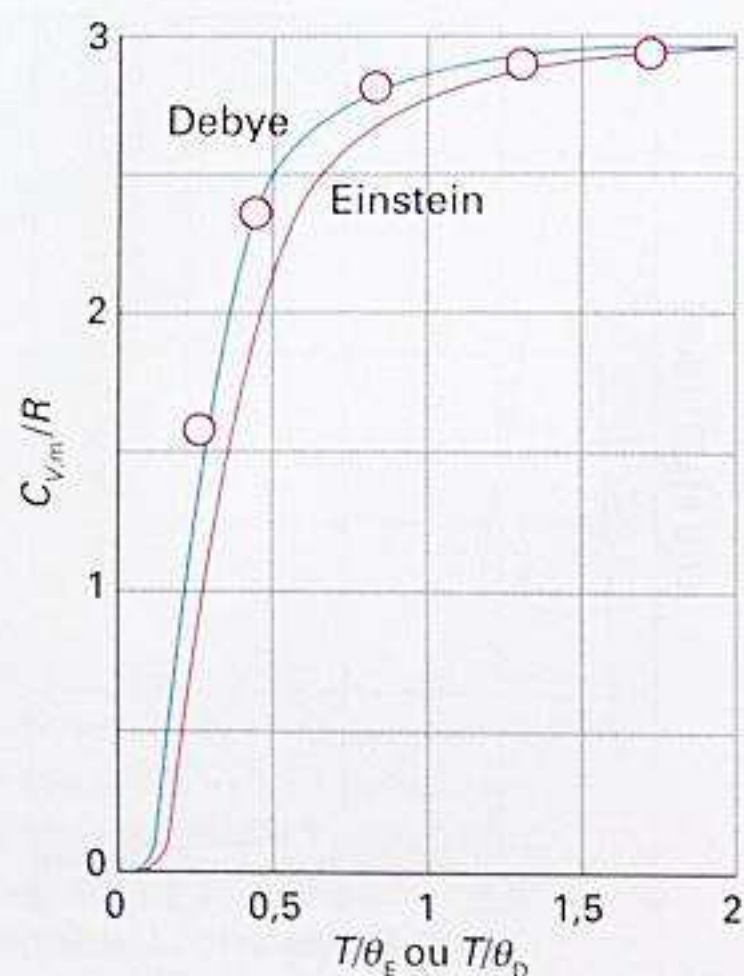



Fig. 7.9 A modificação de Debye para o cálculo de Einstein (Eq. 7.13) leva a uma boa concordância dos valores teóricos com os experimentais. Para o cobre, $T/\theta_D = 2$ corresponde a cerca de 170 K, de modo que a detecção de desvios na lei de Dulong e Petit teve que esperar os avanços na física de baixas temperaturas.

InterAtividade Partindo da fórmula de Debye (Eq. 7.13), faça o gráfico de $dC_{V,m}/dT$, o coeficiente de temperatura de $C_{V,m}$, contra T para $\theta_D = 400$ K. Em que a temperatura $C_{V,m}$ é mais sensível à temperatura?

• **Uma breve ilustração**

A temperatura Debye para o chumbo é igual a 105 K, correspondendo a uma frequência vibracional de $2{,}2 \times 10^{12}$ Hz. Para o diamante, cujos átomos são mais leves e estão mais fortemente ligados, a temperatura Debye é 2230 K, correspondendo a $4{,}6 \times 10^{13}$ Hz. Como vemos da Fig. 7.9, $f \approx 1$ para $T > \theta_D$ e a capacidade calorífica é quase clássica. Para o chumbo a 25°C, correspondendo a $T/\theta_D = 2{,}8$, $f = 0{,}99$ e a capacidade calorífica é praticamente o seu valor clássico. Para o diamante na mesma temperatura, $T/\theta_D = 0{,}13$, correspondendo a $f = 0{,}15$. Neste caso, o valor da capacidade calorífica é somente 15% do seu valor clássico. •

(c) Espectros atômicos e moleculares

A evidência mais significativa da quantização da energia vem da **espectroscopia**, a detecção e a análise da radiação eletromagnética absorvida, emitida ou espalhada por uma substância. O registro da intensidade da luz transmitida ou espalhada por um átomo ou uma molécula em função da frequência (ν), comprimento de onda (λ) ou número de onda ($\tilde{\nu} = \nu/c$) é chamado de **espectro** (da palavra latina para aparecimento).

Na Fig. 7.10 aparece um espectro atômico típico e na Fig. 7.11 um espectro molecular também típico. Característica evidente nos dois espectros é a radiação ser emitida, ou absorvida, num conjunto discreto de frequências. Esta observação explica-se pela admissão de a energia dos átomos, ou das moléculas, também estar confinada a valores discretos, pois então a energia só poderá ser emitida, ou absorvida, em quantidades discretas (Fig. 7.12). Assim, se a energia de um átomo diminuir de ΔE, a energia é emitida como radiação de frequência ν, e no espectro aparece uma "linha", um pico bem definido. Dizemos que uma molécula sofreu uma **transição espectroscópica**, uma mudança de estado, quando a **condição de frequência de Bohr**

$$\Delta E = h\nu \qquad \text{Condição de frequência de Bohr} \qquad (7.14)$$

é obedecida. Os princípios e as aplicações da espectroscopia atômica serão desenvolvidos no Capítulo 9, e os da espectroscopia molecular, nos Capítulos 12 a 14.

7.2 Dualidade onda-partícula

Pontos fundamentais (a) O efeito fotoelétrico estabelece a visão de que a radiação eletromagnética, tratada na física clássica como ondulatória, consiste em partículas (fótons). (b) A difração de elétrons estabelece a visão de que elétrons, tratados como partículas na física clássica, têm caráter ondulatório, com um comprimento de onda dado pela relação de de Broglie.

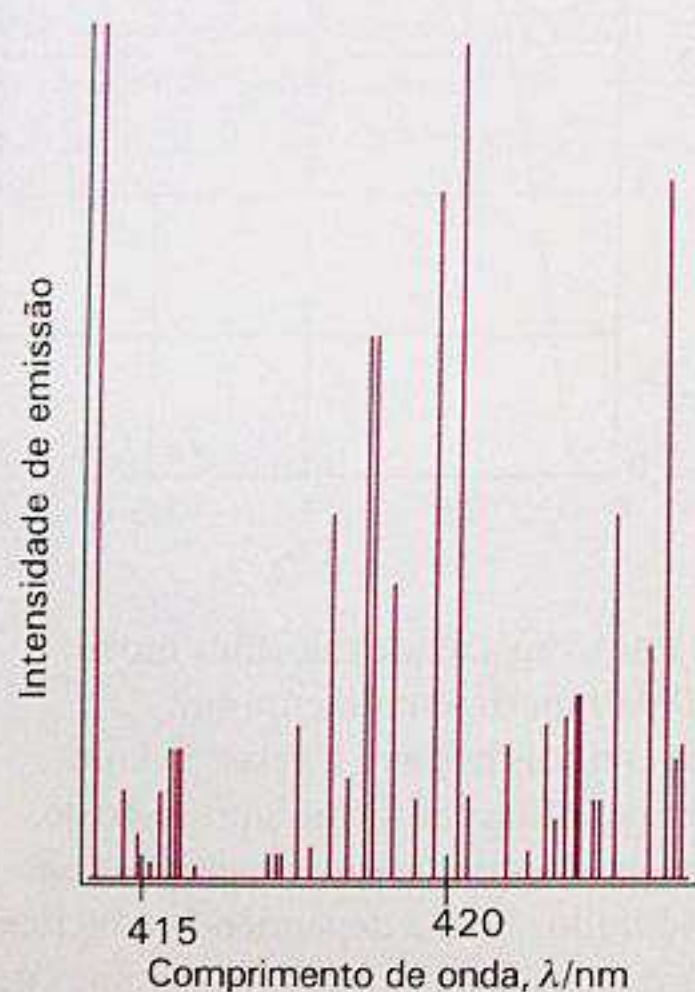



Fig. 7.10 Uma região do espectro da radiação emitida pelos átomos de ferro excitados consiste em um conjunto de radiações com comprimentos de onda (ou frequências) discretos.

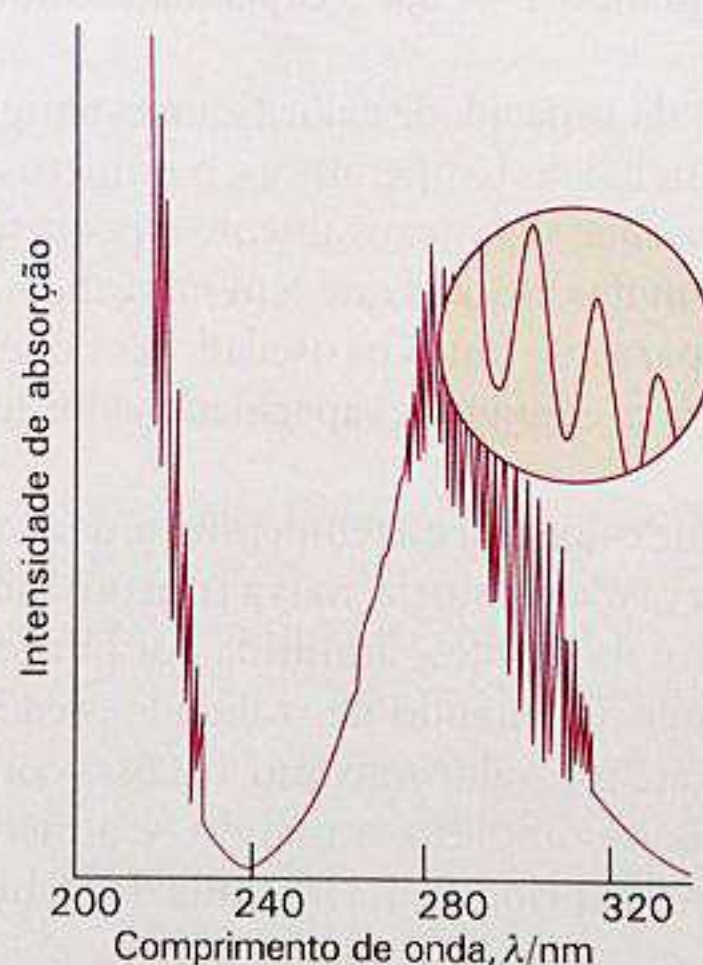



Fig. 7.11 Quando uma molécula altera o seu estado, ela faz isso absorvendo radiação em frequências definidas. O espectro na figura é parte daquele devido às excitações eletrônicas, vibracionais e rotacionais das moléculas de dióxido de enxofre (SO_2). Esta observação sugere que as moléculas possuem somente energias discretas, não energias contínuas.

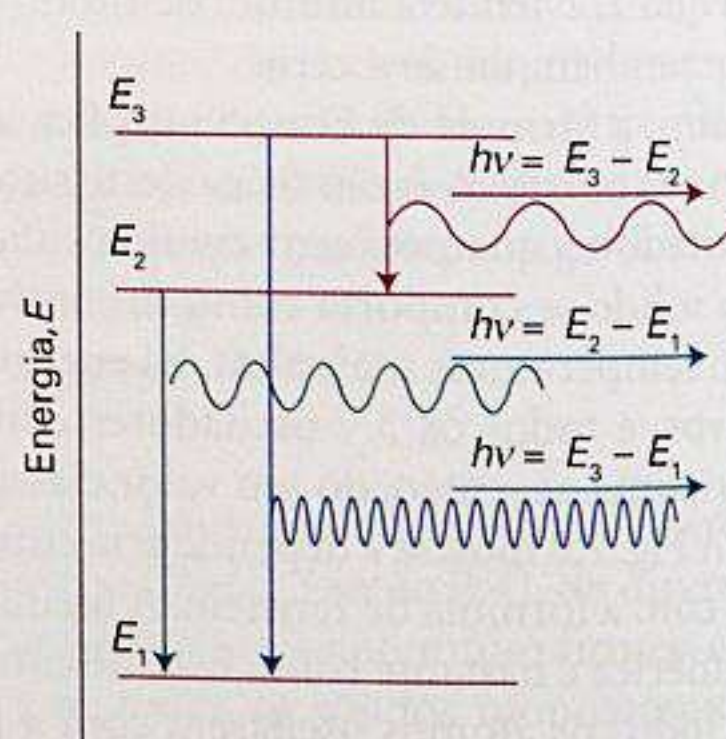



Fig. 7.12 Transições espectroscópicas, tais como as vistas nesta figura, podem ser explicadas quando se admite que uma molécula emite um fóton ao passar de um nível discreto de energia para outro. Observe que há emissão de radiação em alta frequência quando a mudança de energia é grande.

Até agora, chegamos à conclusão de que as energias do campo eletromagnético e dos átomos que oscilam são quantizadas. Nesta seção, veremos os resultados experimentais que levaram à revisão de dois outros conceitos básicos relativos aos fenômenos naturais. Uma das experiências mostra que a radiação eletromagnética — que a física clássica trata como uma onda — também exibe as características de partículas. Outra experiência mostra que os elétrons — que a física clássica trata como partículas — também exibem características de ondas.

(a) O caráter corpuscular da radiação eletromagnética

A observação de que a radiação eletromagnética de frequência ν possui somente as energias 0, $h\nu$, $2h\nu$, ... sugere que se pode imaginar esta radiação como consistindo em 0, 1, 2, ... partículas, cada partícula com a energia $h\nu$. Então, se houver apenas uma partícula, a energia é $h\nu$; se forem duas as presentes, a energia é $2h\nu$, e assim por diante. Atualmente, estas partículas da radiação eletromagnética são chamadas de **fótons.** Os espectros discretos que são observados para os átomos e as moléculas podem ser explicados admitindo-se que o átomo ou a molécula emita um fóton de energia $h\nu$ cada vez que a respectiva energia diminui de ΔE, com $\Delta E = h\nu$.

Exemplo 7.1 *Cálculo do número de fótons*

Calcule o número de fótons emitidos por uma lâmpada amarela de 100 W, em 1,0 s. Considere o comprimento de onda da luz amarela como 560 nm e admita que a eficiência seja de 100%.

Método Cada fóton tem a energia $h\nu$, e, então, o número de fótons necessários que correspondem a uma energia E é $E/h\nu$. Para usar esta equação, precisamos saber qual a frequência da radiação (a partir de $\nu = c/\lambda$) e qual a energia total emitida pela lâmpada. Esta energia é dada pelo produto entre a potência (P, em watts) e o intervalo de tempo em que a lâmpada está emitindo ($E = P\Delta t$).

Resposta O número de fótons é

$$N=\frac{E}{h\nu}=\frac{P\Delta t}{h(c/\lambda)}=\frac{\lambda P\Delta t}{hc}$$

Substituindo os valores numéricos, temos

$$N=\frac{(5{,}60\times10^{-7}\ \text{m})\times(100\ \text{J s}^{-1})\times(1{,}0\ \text{s})}{(6{,}626\times10^{-34}\ \text{J s})\times(2{,}998\times10^{8}\ \text{m s}^{-1})}=2{,}8\times10^{20}$$

Observe que seriam necessários cerca de 40 minutos para produzir 1 mol destes fótons.

Uma nota sobre a boa prática Em geral, para evitar erros de arredondamento, é mais conveniente efetuar todas as operações algébricas antes de entrar com os valores numéricos para o cálculo final. Além disso, um resultado analítico pode ser usado para outros dados sem ter que repetir o cálculo inteiro.

Exercício proposto 7.1 Quantos fótons emite, em 0,1 s, um telêmetro monocromático (com frequência única), de infravermelho, com 1 mW de potência, operando a 1000 nm? [5×10^{14}]

Até então, a existência de fótons é apenas uma sugestão. Outros indícios do caráter corpuscular da radiação provêm da medida das energias dos elétrons emitidos no **efeito fotoelétrico.** Este efeito é a emissão de elétrons por metais expostos à radiação ultravioleta. As características do efeito fotoelétrico observadas experimentalmente são as seguintes:

1. Não há emissão de elétrons, qualquer que seja a intensidade da radiação, a menos que a frequência desta radiação seja mais elevada que um certo valor, o limiar de frequência, característico do metal.

2. A energia cinética dos elétrons emitidos cresce linearmente com a frequência da radiação incidente, mas é independente da intensidade desta radiação.

3. Mesmo em intensidades muito baixas da luz incidente, os elétrons são emitidos imediatamente depois da iluminação, desde que a frequência seja superior ao limiar de frequência.

A Fig. 7.13 ilustra as duas primeiras características.

Essas observações sugerem que o efeito fotoelétrico ocorre quando este elétron está envolvido numa colisão com um projétil, uma partícula, que tem energia suficiente para arrancá-lo do metal. Se admitirmos que o projétil responsável pelo efeito seja um fóton

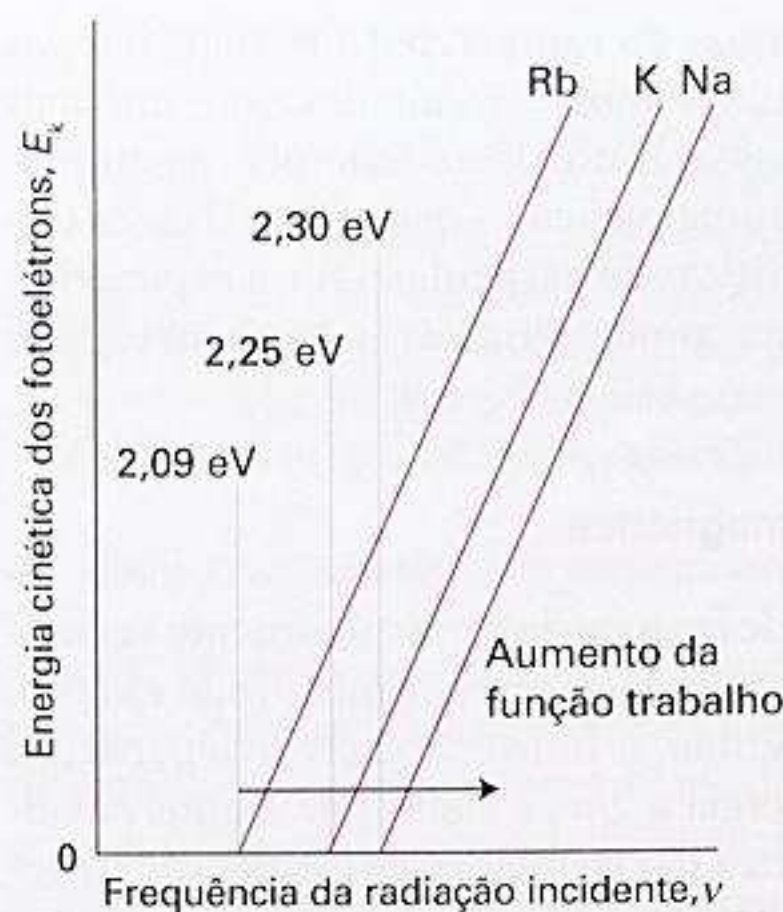



Fig. 7.13 No efeito fotoelétrico, verifica-se que não há emissão de elétrons quando a radiação incidente tiver frequência menor do que um certo valor, que é característico do metal. Acima deste valor, a energia cinética dos fotoelétrons varia linearmente com a frequência da radiação incidente.

InterAtividade Calcule o valor da constante de Planck a partir das energias cinéticas que são vistas a seguir. Cada uma das energias dos elétrons emitidos está associada a um comprimento de onda da radiação que foi utilizado para a irradiação dos elétrons.

λ_i/nm	320	330	345	360	385
E_c/eV	1,17	1,05	0,885	0,735	0,511

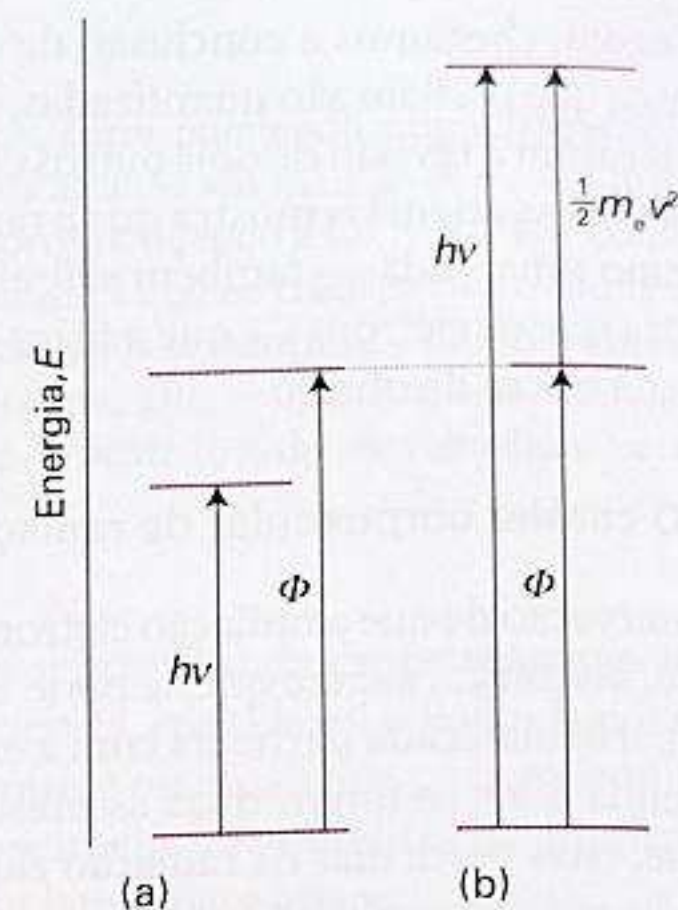



Fig. 7.14 O efeito fotoelétrico pode ser explicado admitindo-se que a radiação incidente seja constituída por fótons que têm energia proporcional à frequência da radiação. (a) A energia do fóton é insuficiente para provocar a emissão de elétrons pelo metal. (b) A energia do fóton é mais do que suficiente para arrancar um elétron do metal, e o excesso de energia aparece como energia cinética do fotoelétron (isto é, do elétron emitido).

de energia $h\nu$, em que ν é a frequência da radiação, a conservação da energia exige que a energia cinética do elétron emitido seja dada por

$$\frac{1}{2}m_e v^2 = h\nu - \Phi \qquad (7.15)$$

Nesta expressão, Φ (fi maiúsculo) é um parâmetro característico do metal chamado **função trabalho**, a energia necessária para remover um elétron do metal e levá-lo até o infinito (Fig. 7.14), o análogo da energia de ionização de um átomo ou de uma molécula individual. Podemos agora perceber que a existência de fótons explica as três observações que foram descritas:

1. Não pode ocorrer emissão de elétron por fóton se $h\nu < \Phi$, pois o fóton não tem energia suficiente para arrancar o elétron do metal.
2. A Eq. 7.15 prevê que a energia cinética de um elétron emitido cresce linearmente com a frequência.
3. Quando um fóton colide com um elétron, ele transmite ao elétron toda a sua energia, de modo que é razoável esperar que os elétrons comecem a ser emitidos logo que as colisões ocorram, desde que os fótons tenham energia suficiente.

Uma aplicação prática da Eq. 7.15 é que ela fornece uma técnica para a determinação da constante de Planck, pois os coeficientes angulares das retas na Fig. 7.13 são iguais a h.

(b) O caráter ondulatório das partículas

Embora contrária à teoria ondulatória da luz, aceita sem contestação durante bastante tempo, a teoria de a luz ser constituída por partículas é mais antiga; ela foi aceita e depois abandonada. Entretanto, nenhum cientista de renome admitira a ideia de a matéria ter também caráter ondulatório. Não obstante, experiências realizadas em 1925 forçaram as pessoas a considerarem essa possibilidade. A experiência decisiva foi realizada pelos físicos americanos Clinton Davisson e Lester Germer, que observaram a difração de elétrons pelos cristais (Fig. 7.15). A difração é a interferência causada por um objeto no

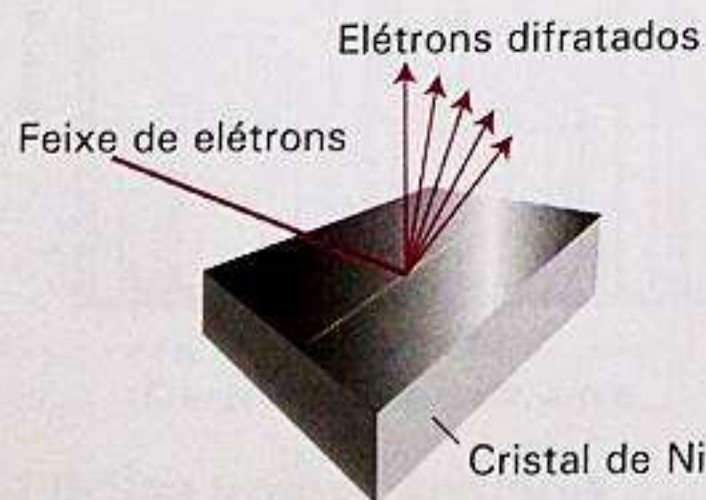



Fig. 7.15 A experiência de Davisson-Germer. O espalhamento de um feixe de elétrons por um cristal de níquel mostra uma variação de intensidade característica de uma difração, na qual as ondas interferem construtiva ou destrutivamente em diferentes direções no espaço.

caminho das ondas. Conforme a interferência seja construtiva ou destrutiva, o resultado é uma região onde há o reforço ou a diminuição da intensidade da onda. O êxito de Davisson e Germer foi fruto de um acidente auspicioso, pois uma elevação ocasional de temperatura provocou a cristalização de uma amostra policristalina que eles estavam examinando, e os planos ordenados dos átomos atuaram como elementos de uma rede de difração. Quase ao mesmo tempo, G. P. Thomson, trabalhando na Escócia, mostrou que um feixe de elétrons era difratado ao passar por delgada lâmina de ouro.

A experiência de Davisson-Germer, que foi repetida com outras partículas (incluindo partículas α e hidrogênio molecular), mostra sem dúvida que as partículas têm propriedades ondulatórias, e a difração de nêutrons é agora uma técnica bem estabelecida para a investigação de estruturas e dinâmicas de fases condensadas (veja Capítulo 19, Vol. 2). Como vimos, porém, as ondas da radiação eletromagnética têm, também, propriedades corpusculares. Assim, somos levados ao próprio coração da física moderna. Na escala atômica, os conceitos de partícula e de onda se unificam, e as partículas exibem características de ondas, e estas, as de partículas.

Um certo avanço no sentido da coordenação dessas propriedades foi feito pelo físico francês Louis de Broglie, quando, em 1924, ele sugeriu que qualquer partícula, e não apenas os fótons, deslocando-se com um momento linear $p = mv$ (com m a massa e v a velocidade da partícula) tem (num certo sentido) um comprimento de onda dado pela **relação de de Broglie**:

$$\lambda = \frac{h}{p} \qquad \text{Relação de de Broglie} \qquad (7.16)$$

Ou seja, uma partícula com momento linear grande tem comprimento de onda curto (Fig. 7.16). Os corpos macroscópicos têm momentos muito grandes (pois suas massas são muito grandes), mesmo quando se deslocam com velocidades pequenas, que os seus respectivos comprimentos de onda são imperceptivelmente pequenos, e as propriedades ondulatórias que possuem não podem ser observadas. Apesar das suas deficiências, essa incapacidade de detecção é a razão pela qual a mecânica clássica pode ser usada para explicar o comportamento de corpos macroscópicos. É necessário recorrer à mecânica quântica apenas para sistemas microscópicos, tais como átomos e moléculas, cujas massas são muito pequenas.

Comprimento de onda curto, momento elevado

Comprimento de onda longo, momento pequeno

Fig. 7.16 Uma ilustração da relação de de Broglie entre momento linear e comprimento de onda. A onda está associada à partícula (mais tarde veremos que ela é a função de onda da partícula). Uma partícula de momento elevado tem função de onda com um comprimento de onda curto, e vice-versa.

Exemplo 7.2 *Cálculo do comprimento de onda de de Broglie*

Estime o comprimento de onda dos elétrons que foram acelerados por uma diferença de potencial de 40 kV, a partir do repouso.

Método Para usar a relação de de Broglie precisamos do momento linear, p, dos elétrons. Para calcular este momento, observamos que a energia adquirida por um elétron acelerado por uma diferença de potencial $\Delta\phi$ é $e\Delta\phi$, em que e é o módulo da carga do elétron. Depois do período de aceleração, a energia adquirida está na forma de energia cinética, $E_k = \frac{1}{2}m_e v^2 = p^2/2m_e$, de modo que podemos determinar p igualando $p^2/2m_e$ a $e\Delta\phi$. Como no exemplo anterior, faremos as transformações algébricas antes do cálculo numérico final.

Resposta A expressão $p^2/2m_e = e\Delta\phi$ resolvida em p dá $p = (2m_e e\Delta\phi)^{1/2}$; assim, a partir da relação de de Broglie $\lambda = h/p$, obtemos

$$\lambda = \frac{h}{(2m_e e\Delta\phi)^{1/2}}$$

Substituindo os valores dados e as constantes fundamentais (veja a tabela no início deste volume), encontramos

$$\lambda = \frac{6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J s}}{\{2 \times (9{,}109 \times 10^{-31}\ \text{kg}) \times (1{,}602 \times 10^{-19}\ \text{C}) \times (4{,}0 \times 10^{4}\ \text{V})\}^{1/2}}$$
$$= 6{,}1 \times 10^{-12}\ \text{m}$$

No cálculo usou-se a relação 1 V C = 1 J e 1 J = 1 kg m^2 s^{-2}. O comprimento de onda é de 6,1 pm, mais curto do que o comprimento típico das ligações moleculares (cerca de 100 pm). Os elétrons acelerados pelo potencial mencionado são aproveitados na técnica de difração de elétrons para a determinação de estruturas moleculares (veja a Seção 23.3, Vol. 2).

Exercício proposto 7.2 Calcule o comprimento de onda de (a) um nêutron com a energia cinética de translação igual a kT a 300 K, (b) uma bola de tênis de massa igual a 57 g se deslocando a 80 km/h. [(a) 178 pm, (b) $5{,}2 \times 10^{-34}$ m]

Concluímos então que não somente a radiação eletromagnética tem o caráter que classicamente se atribui às partículas, mas que também os elétrons (e todas as outras partículas) têm o caráter que classicamente se atribui às ondas. Este duplo caráter, de onda e de partícula, exibido pela matéria e pela radiação, é chamado de **dualidade onda-partícula**. A dualidade atinge o coração da física clássica, para a qual as ondas e as partículas são consideradas como entidades inteiramente distintas. Vimos também que a energia da radiação eletromagnética, e a da matéria, não pode variar continuamente, e que, no caso de corpos muito pequenos, a descontinuidade da energia é muito importante. Na mecânica clássica, ao contrário, as energias podem variar continuamente. A falha completa da física clássica no tratamento de corpos pequenos indicou que os seus conceitos fundamentais eram falsos. Uma nova mecânica tinha que ser desenvolvida para substituí-la.

IMPACTO NA BIOLOGIA

I7.1 Microscopia eletrônica

O enfoque básico de iluminar uma área pequena de uma amostra e coletar a luz com um microscópio foi usado por muitos anos para obter imagens de pequenos espécimes. Entretanto, a *resolução* de um microscópio, a distância mínima entre dois objetos que possibilita duas imagens distintas, é da ordem do comprimento de onda da luz usada na investigação. Portanto, microscópios convencionais usando luz visível têm resoluções na faixa do micrômetro e são cegos para observações na escala de nanômetros.

Há grande interesse no desenvolvimento de novas formas de investigar experimentalmente espécimes muito pequenos que não podem ser estudados por microscópios de luz tradicionais. Por exemplo, nosso entendimento dos processos bioquímicos, como a catálise enzimática, o dobramento de proteínas, e a inserção de DNA no núcleo da célula, será reforçado se se tornar possível a obtenção de imagens de biopolímeros isolados — com dimensões muito menores do que os comprimentos de onda na região do visível — em atividade. Uma técnica frequentemente usada para obter imagens de objetos com tamanhos de nanômetros é a *microscopia eletrônica*, na qual um feixe de elétrons com um comprimento de onda de de Broglie bem definido substitui a lâmpada dos microscópios de luz tradicionais. Em vez de lentes de vidro ou quartzo, são usados campos magnéticos para focalizar o feixe. Na *microscopia eletrônica de transmissão* (MET), o feixe de elétrons passa através do espécime, e a imagem é obtida na tela de um monitor. Na *microscopia eletrônica de varredura* (MEV), os elétrons espalhados de volta de uma pequena área irradiada da amostra são detectados e o sinal elétrico é enviado a uma tela de um monitor. Uma imagem da superfície é então obtida varrendo-se a amostra com o feixe de elétrons.

Como na microscopia tradicional, o comprimento de onda do feixe incidente — neste caso um feixe de elétrons — e a capacidade de focalizá-lo governam a resolução. Comprimentos de onda dos elétrons em microscópios eletrônicos típicos podem ser tão pequenos quanto 10 pm, mas não é possível fazer uma boa focalização de elétrons com lentes magnéticas, de modo que, no fim, resoluções típicas de instrumentos de MET e de MEV são em torno de 2 nm e 50 nm, respectivamente. Segue-se que microscópios eletrônicos não têm resolução para distinguir (para resolver) átomos individuais (que têm diâmetros em torno de 0,2 nm). Além disso, somente certas amostras podem ser observadas em certas condições. As medidas têm de ser feitas sob alto vácuo. Para observações de MET, as amostras têm que ter seções retas muito finas e as observações de MEV devem ser feitas sobre amostras secas. Uma consequência dessas restrições é que nenhuma dessas técnicas pode ser usada para estudar células vivas. Apesar dessas limitações, a microscopia eletrônica é muito útil nos estudos da estrutura interna das células (Fig. 7.17).

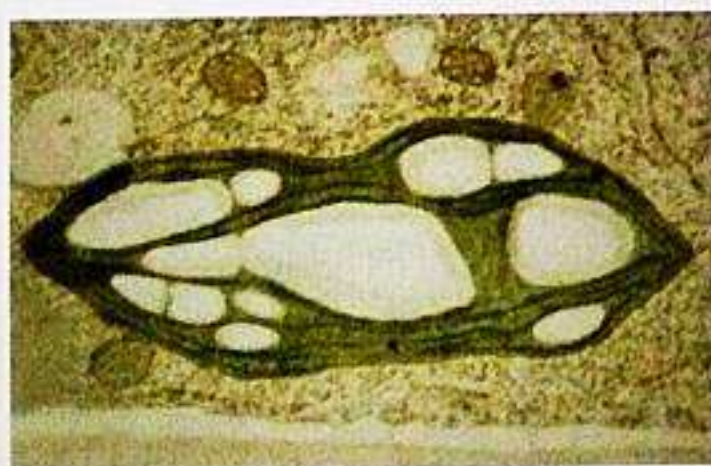



Fig. 7.17 Uma imagem de MET da seção reta de uma célula de planta mostrando cloroplastos, organelas responsáveis pelas reações de fotossíntese (Capítulo 21, Vol. 2). Cloroplastos têm normalmente um comprimento de 5 μm. (Imagem fornecida por Brian Bowes.)

A dinâmica dos sistemas microscópicos

Neste ponto devemos construir uma nova mecânica sobre a estrutura ruída da física clássica. A **mecânica quântica** leva em conta a dualidade onda-partícula da matéria e a existência da quantização admitindo que, em lugar de se deslocar ao longo de uma trajetória perfeitamente definida, uma partícula se distribui através do espaço como uma onda.

Esta observação pode parecer misteriosa neste momento; adiante ela será interpretada mais apropriadamente. A representação matemática da onda, que, na mecânica quântica, substitui o conceito clássico de trajetória, é denominada **função de onda**, ψ (psi).

7.3 A equação de Schrödinger

Ponto fundamental A equação de Schrödinger é uma equação diferencial de segunda ordem usada para calcular a função de onda do sistema.

Em 1926, o físico austríaco Erwin Schrödinger sugeriu uma equação para determinar a função de onda de qualquer sistema. A **equação de Schrödinger independente do tempo** para uma partícula de massa m, movendo-se em uma dimensão, com a energia E, é

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+V(x)\psi=E\psi \qquad (7.17)$$

Equação de Schrödinger independente do tempo

O termo $V(x)$ é a energia potencial da partícula no ponto x; como a energia total E é a soma das energias cinética e potencial, o primeiro termo deve estar relacionado (de uma maneira que exploraremos posteriormente) à energia cinética da partícula. A constante $\hbar = h/2\pi$ (lê-se h cortado ou h barra) é uma modificação conveniente da constante de Planck, com o valor $1{,}055 \times 10^{-34}$ J s.

A *Justificativa* a seguir mostra que a equação de Schrödinger é plausível, e a discussão que será feita mais tarde, neste capítulo, nos ajudará a superar sua aparente arbitrariedade. No momento, consideramos a equação como um postulado da mecânica quântica que substitui o postulado de Newton de sua equação de movimento (força = massa × aceleração), aparentemente igualmente arbitrária. Na Tabela 7.1 aparecem diversas maneiras de exprimir a equação de Schrödinger, de incorporar o tempo à função de onda

Tabela 7.1 A equação de Schrödinger

Para sistemas unidimensionais:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+V(x)\psi=E\psi$$

em que $V(x)$ é a energia potencial da partícula e E a energia total. No caso de sistemas tridimensionais

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi+V\psi=E\psi$$

em que V pode depender da posição, e o operador ∇^2 ("nabla quadrado") é

$$\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Em sistemas com simetria esférica três formas equivalentes são

$$\nabla^2=\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r+\frac{1}{r^2}\Lambda^2$$

$$=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\Lambda^2$$

$$=\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\Lambda^2$$

em que

$$\Lambda^2=\frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}+\frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\operatorname{sen}\theta\frac{\partial}{\partial\theta}$$

No caso geral, a equação de Schrödinger é escrita como

$$\hat{H}\psi=E\psi$$

em que $\hat{H}$ é o operador hamiltoniano do sistema:

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V$$

Para a evolução de um sistema com o tempo, é necessário resolver a equação de Schrödinger dependente do tempo

$$\hat{H}\Psi=i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$$

e de generalizar a equação para um número maior de dimensões. No Capítulo 8 resolveremos a equação para alguns casos importantes. Neste capítulo queremos abordar o seu significado, a interpretação das suas soluções, e verificar como ela implica que a energia seja quantizada.

Justificativa 7.1 *Uso da equação de Schrödinger para obter a relação de de Broglie*

A equação de Schrödinger pode ser vista como plausível ao observarmos que ela implica a relação de de Broglie para uma partícula movendo-se livremente em uma região onde a energia potencial, V, é constante. Fazendo-se a substituição de $V(x) = V$, a Eq. 7.17 pode ser reescrita na forma

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\psi$$

Métodos gerais para resolução de equações diferenciais desse e de outros tipos que ocorrem frequentemente na físico-química são abordados na *Revisão de matemática 4* que se segue ao Capítulo 8. Neste caso, observamos que uma solução é

$$\psi = \cos kx \qquad k = \left\{\frac{2m(E-V)}{\hbar^2}\right\}^{1/2}$$

Agora, reconhecemos que cos kx corresponde a uma onda com o comprimento de onda $\lambda = 2\pi/k$, como podemos ver, sem dificuldade, comparando cos kx com a forma habitual de uma onda harmônica, $\cos(2\pi x/\lambda)$. A grandeza $E - V$ é a energia cinética da partícula, E_k, e então $k = (2mE_k/\hbar^2)^{1/2}$, da qual obtém-se $E_k = k^2\hbar^2/2m$. Uma vez que $E_k = p^2/2m$, conclui-se que $p = k\hbar$. Portanto, o momento linear da partícula está relacionado com o comprimento de onda da função de onda por

$$p = \frac{2\pi}{\lambda} \times \frac{h}{2\pi} = \frac{h}{\lambda}$$

que é a relação de de Broglie.

7.4 A interpretação de Born para a função de onda

Pontos fundamentais **Segundo a interpretação de Born, a densidade de probabilidade é proporcional ao quadrado da função de onda. (a) Uma função de onda está normalizada se a integral de seu quadrado é igual a 1. (b) A quantização da energia surge das restrições que uma função de onda aceitável deva satisfazer.**

O princípio fundamental da mecânica quântica é que a *função de onda contém toda a informação sobre a dinâmica do sistema que ela descreve*. Vamos focalizar a informação que ela proporciona sobre a localização da partícula.

A interpretação da função da onda em termos da localização da partícula baseia-se numa sugestão feita por Max Born, que fez uso de uma analogia com a teoria ondulatória da luz. Nesta teoria, o quadrado da amplitude de uma onda eletromagnética, numa certa região do espaço, é interpretado como a sua intensidade ou (em termos quânticos) como uma medida da probabilidade de encontrar um fóton nesta região do espaço. A **interpretação de Born** da função de onda está focada no quadrado da função de onda (ou o quadrado do módulo, $|\psi|^2 = \psi^*\psi$, se ψ for uma função complexa; veja a *Revisão de matemática 3*). No caso de um sistema unidimensional (Fig. 7.18):

> Se a função de onda de uma partícula vale ψ num certo ponto x, a probabilidade de se encontrar a partícula entre x e $x + dx$ é proporcional a $|\psi|^2dx$.

Interpretação de Born

Assim, $|\psi|^2$ é a **densidade de probabilidade**, e para obter a probabilidade basta multiplicar pelo comprimento infinitesimal da região, dx. A função de onda ψ é chamada de **amplitude de probabilidade**. No caso de uma partícula com liberdade de se mover em três dimensões (por exemplo, um elétron nas vizinhanças do núcleo de um átomo), a função de onda depende do ponto r, com as coordenadas x, y e z, e a interpretação de $\psi(r)$ é a seguinte (Fig. 7.19):

> Se a função de onda de uma partícula vale ψ num certo ponto r, então a probabilidade de encontrar a partícula num volume infinitesimal $d\tau = dxdydz$ neste ponto é proporcional a $|\psi|^2d\tau$.

A interpretação de Born afasta qualquer dificuldade sobre o significado de valores negativos (ou complexos) de ψ, pois $|\psi|^2$ é sempre real e nunca negativo. Não há inter-

dx
Probabilidade = $|\psi|^2$dx
$|\psi|^2$
x x + d x x

Fig. 7.18 A função de onda ψ é uma amplitude de probabilidade no sentido de o quadrado do seu módulo ($\psi^*\psi$ ou $|\psi|^2$) ser uma densidade de probabilidade. A probabilidade de encontrar uma partícula na região dx nas vizinhanças de x é proporcional a $|\psi|^2$dx. Representamos a densidade de probabilidade pela intensidade de sombreamento na banda superposta.

z
dz
r
dy
dx
x
y

Fig. 7.19 Na interpretação de Born para a função de onda em três dimensões no espaço, a probabilidade de encontrar a partícula no elemento de volume $d\tau = dxdydz$, numa certa posição r, é proporcional ao produto de $d\tau$ pelo valor de $|\psi|^2$ naquela posição.

pretação *direta* sobre o valor negativo (ou complexo) de uma função de onda. Somente o quadrado do módulo da função, que é sempre positivo, tem significado físico, e é possível que tanto a região negativa, como a região positiva, de uma função de onda corresponda a uma probabilidade elevada de encontrar a partícula nessa região (Fig. 7.20). Veremos adiante, porém, que a existência de regiões onde a função de onda seja positiva ou negativa tem grande importância *indireta*, pois proporciona a possibilidade de interferência construtiva ou destrutiva entre diferentes funções de onda.

Função de onda
Densidade de probabilidade

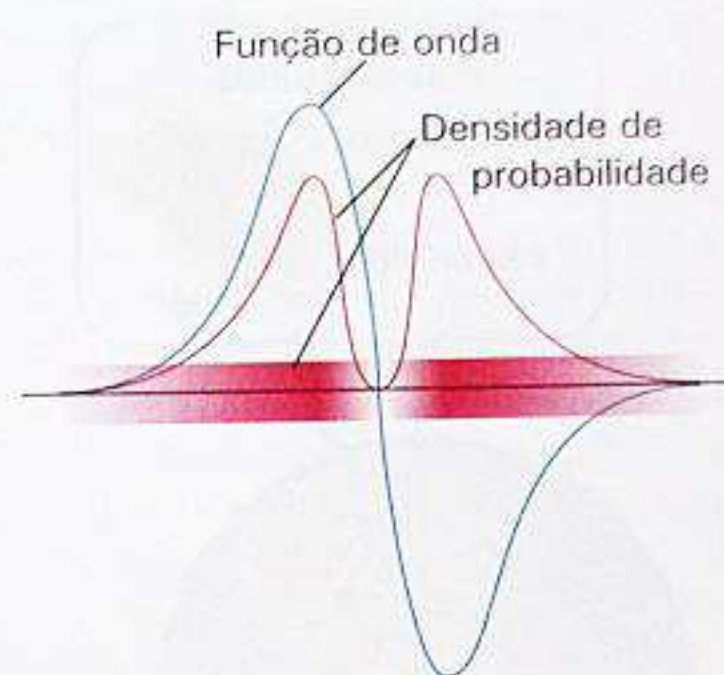



Fig. 7.20 O sinal de uma função de onda não tem significado físico direto. As regiões onde a função de onda é positiva ou negativa correspondem à mesma distribuição de probabilidade (dada pelo quadrado do módulo de ψ e representada pela curva da figura e pela intensidade de sombreamento).

Exemplo 7.3 *Interpretação de uma função de onda*

Veremos no Capítulo 9 que a função de onda de um elétron no estado de energia mais baixa do átomo de hidrogênio é proporcional a e^{-r/a_0}, sendo a_0 uma constante e r a distância entre o elétron e o núcleo. Calcule as probabilidades relativas de encontrar o elétron numa região de volume $\delta V = 1{,}0\ \mathrm{pm}^3$, que é muito pequeno mesmo em escala atômica, localizado (a) no núcleo e (b) a uma distância a_0 do núcleo.

Método A região mencionada é tão pequena, na escala do átomo, que podemos ignorar a variação de ψ no seu interior e escrever que a probabilidade procurada, P, é proporcional à densidade de probabilidade (ψ^2, pois neste caso ψ é real) no ponto multiplicada pelo volume, δV. Isto é, $P \propto \psi^2\delta V$, sendo $\psi^2 \propto e^{-2r/a_0}$.

Resposta Em cada um dos casos, $\delta V = 1{,}0\ \mathrm{pm}^3$. (a) No núcleo, $r = 0$, de modo que

$$P \propto e^0 \times (1{,}0\ \mathrm{pm}^3) = (1{,}0) \times (1{,}0\ \mathrm{pm}^3)$$

(b) À distância $r = a_0$, numa direção qualquer,

$$P \propto e^{-2} \times (1{,}0\ \mathrm{pm}^3) = (0{,}14) \times (1{,}0\ \mathrm{pm}^3)$$

Portanto, a razão entre as probabilidades é de 1,0/0,14 = 7,1. Observe que é mais provável (por um fator de 7,1) que o elétron seja encontrado no núcleo do que no mesmo elemento de volume à distância a_0 do núcleo. O elétron, com carga negativa, é atraído pelo núcleo, com carga positiva, e é mais provável que esteja próximo deste núcleo.

Exercício proposto 7.3 A função de onda para o elétron em seu estado de energia mais baixa no íon He^+ é proporcional a e^{-2r/a_0}. Repita o cálculo anterior para esse íon. Que comentário é pertinente? [55; a função de onda é mais compacta]

Uma nota sobre a boa prática O quadrado de uma função de onda não é uma probabilidade, é uma densidade de probabilidade, e (em três dimensões) tem as dimensões de 1/comprimento³. Ele se torna uma probabilidade (adimensional) quando é multiplicado por um volume. Em geral, levamos em conta a variação da amplitude da função de onda sobre o volume de interesse, mas aqui estamos supondo que o volume é tão pequeno que a variação de ψ na região pode ser ignorada.

(a) Normalização

Uma característica matemática da equação de Schrödinger é que, se ψ for uma solução, então $N\psi$, onde N é uma constante, também é solução. Esta característica é confirmada observando que ψ aparece em todos os termos da Eq. 7.17, de modo que é possível cancelar qualquer fator constante. Esta liberdade de variar a função de onda por um fator constante significa que sempre é possível encontrar uma **constante de normalização**, N, tal que a proporcionalidade que aparece na interpretação de Born torna-se uma igualdade.

Para achar a constante de normalização basta considerar que, dada a função de onda normalizada $N\psi$, a probabilidade de encontrar a partícula numa região dx é igual a $(N\psi^*)(N\psi)\mathrm{d}x$ (admitindo-se que N seja real). Além disso, a soma de todas as probabilidades estendida a todo o espaço deve ser igual a 1 (pois a probabilidade de a partícula estar em algum lugar é igual a 1). Expressa matematicamente, a última condição implica que

$$N^2\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*\psi\,\mathrm{d}x = 1 \qquad (7.18)$$

As funções de onda para as quais a integral na Eq. 7.18 existe (no sentido de ter um valor finito) são denominadas "quadraticamente integráveis". Segue-se que

$$N = \frac{1}{\left(\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*\psi\,\mathrm{d}x\right)^{1/2}} \qquad (7.19)$$

Desta maneira, pelo cálculo da integral, podemos encontrar o valor de N e daí "normalizar" a função de onda. Daqui por diante, a menos de observação em contrário, vamos

sempre usar funções de onda normalizadas à unidade; isto é, daqui por diante a função ψ inclui o fator apropriado para que (em uma dimensão), se tenha

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi \, dx = 1 \quad (7.20a)$$

Em três dimensões, a função de onda estará normalizada se

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi \, dx dy dz = 1 \quad (7.20b)$$

ou, mais compactamente, se

$$\int \psi^* \psi \, d\tau = 1 \quad (7.20c)$$

Integral de normalização

em que $d\tau = dxdydz$. Em todas essas integrais, a integração se faz sobre todo o espaço acessível à partícula. Para sistemas com simetria esférica é melhor trabalhar em **coordenadas polares esféricas** r, θ e ϕ (Fig. 7.21):

$$x = r \operatorname{sen}\theta \cos\phi, \; y = r \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\phi, \; z = r\cos\theta$$

Coordenadas esféricas polares

o raio, r, varia de 0 a ∞
a colatitude, θ, varia de 0 a π
o azimute, ϕ, varia de 0 a 2π

Estes intervalos varrem o espaço, como ilustra a Fig. 7.22. Após alguma manipulação, obtemos

$$d\tau = r^2 \operatorname{sen}\theta \, dr d\theta d\phi$$

Nessas coordenadas, a forma explícita da Eq. 7.20c é

$$\int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \psi^* \psi r^2 \, dr \operatorname{sen}\theta \, d\theta \, d\phi = 1 \quad (7.20d)$$

Os limites da primeira integral correspondem a r, os da segunda a θ e os da terceira a ϕ.

$r^2 \operatorname{sen}\theta \, dr d\theta d\phi$, dr, $r \operatorname{sen}\theta \, d\theta$, $r d\phi$, z, θ, ϕ, r, x, y

Fig. 7.21 As coordenadas esféricas apropriadas para discutir sistemas com simetria esférica.

0, θ, ϕ, 2π 0, π

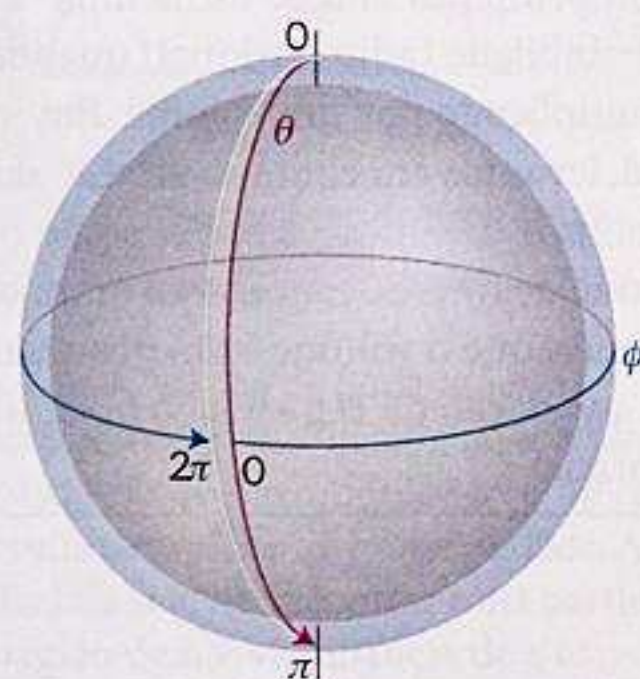



Fig. 7.22 A superfície de uma esfera é inteiramente coberta quando θ varia de 0 a π e depois varrendo este arco em torno de um ciclo completo fazendo ϕ variar de 0 a 2π.

Exemplo 7.4 *Normalização de uma função de onda*

Normalize a função de onda do átomo de hidrogênio mencionada no Exemplo 7.3.

Método Precisamos calcular o fator N que assegura o valor unitário para a integral da Eq. 7.20c. Como o sistema é esférico, é mais conveniente usar coordenadas esféricas e realizar as integrações especificadas na Eq. 7.20d. Uma integral útil para os cálculos envolvendo funções de onda atômicas é

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

em que $n!$ representa o fatorial de n: $n! = n(n-1)(n-2)\ldots 1$, com $0! = 1$ por definição.

Resposta A integração necessária é o produto de três fatores:

$$\int \psi^* \psi \, d\tau = N^2 \overbrace{\int_0^{\infty} r^2 e^{-2r/a_0} dr}^{\frac{1}{4}a_0^3} \overbrace{\int_0^{\pi} \operatorname{sen}\theta \, d\theta}^{2} \overbrace{\int_0^{2\pi} d\phi}^{2\pi} = \pi a_0^3 N^2$$

Portanto, para a integral ser igual a 1 devemos ter

$$N = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2}$$

e a função de onda normalizada é

$$\psi = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-r/a_0}$$

Observe que, como a_0 é um comprimento, as dimensões de ψ são 1/comprimento$^{3/2}$ e, portanto, as de ψ^2 são 1/comprimento^3 (por exemplo, 1/m^3) como é apropriado para uma densidade de probabilidade (no sentido de que a probabilidade é a densidade de probabilidade multiplicada pelo volume).

Se agora repetirmos o cálculo do Exemplo 7.3, podemos obter as probabilidades de encontrar o elétron no elemento de volume mencionado, em cada localização, e não apenas os valores relativos dessas probabilidades. Sendo (veja a contracapa) $a_0 = 52{,}9$ pm, os resultados são (a) $2{,}2 \times 10^{-6}$, correspondendo a uma chance em cerca de 500.000 de encontrar o elétron no elemento de volume mencionado e (b) $2{,}9 \times 10^{-7}$, correspondendo a uma chance em 3,4 milhões.

Exercício proposto 7.4 Normalize a função de onda mencionada no Exercício proposto 7.3. $[N = (8/\pi a_0^3)^{1/2}]$

(b) Quantização

A interpretação de Born impõe severas restrições às funções de onda aceitáveis. A principal restrição é ψ não ser infinita em nenhum ponto do seu domínio. Se o fosse, a integral na Eq. 7.20 seria infinita (em outras palavras, ψ não seria quadraticamente integrável) e a constante de normalização seria zero. A função normalizada seria zero em todos os pontos, exceto onde ela é infinita, o que não seria aceitável. A exigência de que ψ seja finita em todos os pontos exclui muitas soluções possíveis da equação de Schrödinger, pois muitas soluções matematicamente aceitáveis tendem ao infinito e são, portanto, fisicamente inaceitáveis. Brevemente encontraremos diversos exemplos.

Um breve comentário
Funções com picos infinitos são aceitáveis, desde que esses picos tenham largura nula. Uma formulação mais completa nos diz que a função de onda não deve ser infinita numa região finita. Na mecânica quântica elementar, a restrição mais simples de ψ ser finita é suficiente.

A exigência de ser ψ finita em todos os pontos não é a única restrição decorrente da interpretação de Born. Podemos imaginar (e na Seção 8.6a veremos um exemplo) uma solução da equação de Schrödinger que leva a mais de um valor de $|\psi|^2$, num mesmo ponto. A interpretação de Born exclui esta solução, pois seria absurdo que a partícula tivesse mais de uma probabilidade para estar nas vizinhanças de um mesmo ponto. Esta restrição se exprime dizendo-se que a função de onda deve ser *unívoca*, isto é, ter um só valor em cada ponto do espaço.

A equação de Schrödinger, por sua vez, também impõe restrições matemáticas às suas soluções. Como é uma equação diferencial de segunda ordem, as derivadas segundas de ψ devem ser bem definidas para que a equação tenha validade em qualquer ponto do espaço. Ora, a derivada segunda de uma função só existe se a função for contínua (isto é, não tiver descontinuidades finitas, como a da Fig. 7.23) e se a derivada primeira (o coeficiente angular) for contínua (de modo a não existirem pontos angulosos na função).

Fig. 7.23 A função de onda deve obedecer a condições bastante restritivas para ser aceitável. (a) Esta função é inaceitável em virtude da descontinuidade. (b) Esta outra também é inaceitável diante da descontinuidade na derivada. (c) Função inaceitável por não ser unívoca. (d) Função inaceitável por ser infinita sobre uma região finita.

Neste ponto, vemos que ψ deve:

- ser contínua
- ter derivada primeira contínua
- ser unívoca
- ser quadraticamente integrável

Condição para ser função de onda

Uma função de onda aceitável não pode ser sempre nula, pois a partícula que descreve tem que estar num certo lugar. Essas restrições são tão severas que, em geral, as soluções aceitáveis da equação de Schrödinger não existem para valores arbitrários da energia E. Em outras palavras, a partícula tem que ter exclusivamente certas energias para que sua função de onda seja fisicamente aceitável. Ou seja, a *energia da partícula é quantizada*. Podemos encontrar estas energias permitidas resolvendo a equação de Schrödinger para cada tipo de movimento e escolhendo as soluções que obedecem às restrições relacionadas anteriormente. É isto o que faremos no próximo capítulo.

Princípios da mecânica quântica

Afirmamos que a função de onda contém toda a informação que é possível conseguir sobre as propriedades dinâmicas da partícula (como, por exemplo, posição e momento). Vimos que a interpretação de Born nos informa sobre a localização da partícula, mas como podemos determinar as outras informações?

Um breve comentário

Há casos, e os encontraremos, em que são aceitáveis funções de onda com pontos angulosos. Estes casos aparecem quando a energia potencial tem propriedades peculiares, como, por exemplo, crescer abruptamente até o infinito. Quando a função da energia potencial é uma função bem comportada e finita, o coeficiente angular (a derivada primeira) da função de onda é contínuo. Se a energia potencial é infinita num ponto, a derivada (o coeficiente angular) da função de onda não é obrigatoriamente contínua. Há somente dois casos deste comportamento na mecânica quântica elementar. Analisaremos suas peculiaridades ao encontrá-los, mais adiante.

7.5 A informação contida numa função de onda

Pontos fundamentais (a) A função de onda de uma partícula livre, com um momento linear definido, corresponde a uma densidade de probabilidade uniforme. (b) A equação de Schrödinger é uma equação de autovalor na qual a função de onda é uma autofunção do operador hamiltoniano. (c) Observáveis são representados por operadores; o valor de um observável é um autovalor do operador correspondente, construído a partir dos operadores da posição e do momento linear. (d) Todos os operadores correspondentes a observáveis são hermitianos; seus autovalores são reais e suas autofunções são mutuamente ortogonais. Conjuntos de funções normalizadas e mutuamente ortogonais são denominados conjuntos ortonormais. (e) Quando um sistema não é descrito por uma autofunção de um operador, ele pode ser expresso como uma superposição dessas autofunções. O valor médio de uma série de observações é dado pelo valor esperado do operador correspondente.

A equação de Schrödinger para uma partícula de massa m que se move livre e paralelamente ao eixo dos x, com energia potencial nula, é obtida a partir da Eq. 7.17 considerando-se que $V = 0$. Temos então que

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \qquad (7.21)$$

A solução desta equação tem a forma

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \qquad E = \frac{k^2\hbar^2}{2m} \qquad (7.22)$$

em que A e B são constantes. (Veja a *Revisão de matemática 3* que acompanha este capítulo para mais informações a respeito de números complexos.) Para verificar se ψ é solução da Eq. 7.21, basta substituir a sua expressão na equação e observar que se obtém $E\psi$:

$$\begin{aligned}-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}(Ae^{ikx} + Be^{-ikx}) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\{A(ik)^2e^{ikx} + B(-ik)^2e^{-ikx}\} \\ &= \frac{\hbar^2k^2}{2m}(Ae^{ikx} + Be^{-ikx}) = E\psi\end{aligned}$$

Re ψ = cos kx Im ψ = sen kx $|\psi^2| = 1$ (a) cos kx cos² kx (b)

Fig. 7.24 (a) O quadrado do módulo de uma função de onda correspondente a um estado definido do momento linear é constante e corresponde a uma probabilidade uniforme de encontrar a partícula em qualquer lugar. (b) A distribuição de probabilidade correspondente à superposição dos estados que têm o mesmo módulo do momento linear, mas sentidos opostos de deslocamento sobre o eixo.

(a) A densidade de probabilidade

Veremos adiante como determinar os valores de A e B. No momento podemos admitir que sejam constantes arbitrárias que podem variar à nossa vontade. Imaginando que $B = 0$ na Eq. 7.22, então a função de onda fica

$$\psi = Ae^{ikx} \qquad (7.23)$$

Onde está a partícula? Para encontrá-la, calculamos a densidade de probabilidade da partícula:

$$|\psi|^2 = (Ae^{ikx})^*(Ae^{ikx}) = (A^*e^{-ikx})(Ae^{ikx}) = |A|^2 \qquad (7.24)$$

Esta densidade de probabilidade é independente de x; logo, a probabilidade de encontrar a partícula em qualquer ponto do eixo dos x é a mesma (Fig. 7.24a). Em outras palavras, se a função de onda da partícula for dada pela Eq. 7.23, não temos como prever onde encontrar a partícula. Chegaríamos à mesma conclusão se a função de onda na Eq. 7.22 tivesse $A = 0$; a densidade de probabilidade seria então $|B|^2$, uma constante.

Imaginemos agora que, na função de onda, $A = B$. Então, a Eq. 7.22 fica

$$\psi = A(e^{ikx} + e^{-ikx}) = 2A\cos kx \qquad (7.25)$$

Agora, a densidade de probabilidade tem a forma

$$|\psi|^2 = (2A\cos kx)^*(2A\cos kx) = 4|A|^2\cos^2 kx \qquad (7.26)$$

Esta função está ilustrada na Fig. 7.24b. Como vemos, a densidade de probabilidade varia periodicamente entre 0 e $4|A|^2$. Os pontos onde a densidade de probabilidade é nula correspondem a *nós* da função de onda. Mais precisamente, um **nó** é um ponto onde a função de onda passa *por* um zero. Um ponto onde a função de onda tende a zero sem realmente passar através do zero não é um nó.

(b) Operadores, autovalores e autofunções

Para obtermos uma maneira sistemática de extrair informações das funções de onda, observamos primeiramente que a equação de Schrödinger (na forma expressa pelas Eqs. 7.17 e 7.21) pode ser escrita compactamente como

$$\hat{H}\psi = E\psi \qquad \text{Equação de Schrödinger na forma de operadores} \qquad (7.27a)$$

que é, no caso unidimensional,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x) \qquad \text{Operador hamiltoniano} \qquad (7.27b)$$

A grandeza $\hat{H}$ é um **operador**, isto é, um símbolo das operações matemáticas que se devem efetuar sobre a função ψ. Neste caso, a operação é fazer a derivada segunda de ψ e (depois da multiplicação por $-\hbar^2/2m$) somar o resultado ao produto de ψ por V. O operador $\hat{H}$ tem um papel especial na mecânica quântica e é chamado de **operador hamiltoniano**, assim denominado em homenagem ao matemático do século XIX, William Hamilton, o qual desenvolveu uma forma da mecânica clássica que, verificou-se depois, era muito apropriada para a formulação da mecânica quântica. O operador hamiltoniano é o operador que corresponde à energia total do sistema, isto é, à soma da energia cinética com a energia potencial. Consequentemente, podemos inferir – como antecipamos na Seção 7.3 – que o primeiro termo na Eq. 7.27b (o termo proporcional à derivada segunda) deve ser o operador para a energia cinética.

Quando se escreve a equação de Schrödinger na forma da Eq. 7.27a, ela assume a forma de uma **equação de autovalor**, isto é, uma equação com a forma

(Operador) (função) = (fator constante) × (mesma função) (7.28a)

Se simbolizamos um operador geral por $\hat{\Omega}$ (em que Ω é o ômega maiúsculo) e um fator constante por ω (ômega minúsculo), a equação de autovalor tem a forma

$$\hat{\Omega}\psi = \omega\psi \qquad \text{Equação de autovalor} \qquad (7.28b)$$

O fator ω é o **autovalor** do operador $\hat{\Omega}$. O autovalor na Eq. 7.27a é a energia. A função ψ em uma equação deste tipo é chamada **autofunção** do operador $\hat{\Omega}$ e é diferente para cada autovalor. Assim, em linguagem técnica, podemos escrever a Eq. 7.28a como

(Operador) (autofunção) = (autovalor) × (autofunção) (7.28c)

Na Eq. 7.27a, a autofunção é a função de onda correspondente à energia E. Segue-se que outra forma de dizer "resolva a equação de Schrödinger" é "determine os autovalores e as autofunções do operador hamiltoniano do sistema".

Um breve comentário

Se a densidade de probabilidade de uma partícula é uma constante, então segue que, com x variando de $-\infty$ a $+\infty$, as constantes de normalização, A e B, são 0. Para evitar este embaraçoso problema, faz-se x variar de $-L$ a $+L$. Depois de todos os cálculos, L tende ao ∞. Ignoraremos, nesta altura, a complicação desta observação.

Exemplo 7.5 *Identificação de uma autofunção*

Mostre que e^{ax} é uma autofunção do operador d/dx e ache o autovalor correspondente. Mostre que e^{ax^2} não é uma autofunção de d/dx.

Método Basta aplicar o operador à função e verificar se o resultado é ou não o produto de um fator constante pela função original.

Resposta Com $\hat{\Omega}$ = d/dx (a operação "derive em relação a x") e $\psi = e^{ax}$:

$$\hat{\Omega}\psi = \frac{d}{dx}e^{ax} = ae^{ax} = a\psi$$

Portanto, e^{ax} é, de fato, autofunção de d/dx, e seu autovalor é a. No caso de $\psi = e^{ax^2}$,

$$\hat{\Omega}\psi = \frac{d}{dx}e^{ax^2} = 2axe^{ax^2} = 2ax \times \psi$$

que não é uma equação de autovalor, pois, embora a função ψ apareça no segundo membro, está multiplicada por um fator variável ($2ax$) e não por um fator constante. Isto é, se o segundo membro é reescrito como $2a(xe^{ax^2})$, vemos que é igual a uma constante vezes uma função *diferente* da original.

Exercício proposto 7.5 A função cos ax é uma autofunção de (a) d/dx, (b) d^2/dx^2?

[(a) Não, (b) sim]

(c) A construção dos operadores

A importância das equações de autovalores está em que a forma

(Operador energia) ψ = (energia) × ψ

exemplificada pela equação de Schrödinger aparece para outras propriedades mensuráveis do sistema, como o momento linear ou o momento de dipolo elétrico; estas propriedades são os **observáveis**, ou propriedades mensuráveis, do sistema. Assim, frequentemente podemos escrever que

(Operador correspondente a um observável) ψ = (valor do observável) × ψ

O símbolo $\hat{\Omega}$ na Eq. 7.28b é então interpretado como um operador (por exemplo, o hamiltoniano, $\hat{H}$) correspondente a um observável (por exemplo, a energia), e o autovalor ω é o valor do observável (por exemplo, o valor da energia, E). Portanto, se conhecermos a função de onda ψ e o operador $\hat{\Omega}$ correspondente ao observável Ω de interesse, e se a função de onda for uma autofunção do operador $\hat{\Omega}$, podemos prever o resultado de uma medida da propriedade Ω (por exemplo, da energia de um átomo) pelo valor do fator ω na equação de autovalor, Eq. 7.28b.

Um postulado básico da mecânica quântica nos diz como construir o operador correspondente a um certo observável:

Os observáveis, Ω, são representados pelos operadores, $\hat{\Omega}$ obtidos a partir dos operadores da posição e do momento:

$$\hat{x} = x\times \qquad \hat{p}_x = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \qquad \text{Especificação de operadores} \qquad [7.29]$$

Um breve comentário

As regras resumidas pela Eq. 7.29 se aplicam aos observáveis que dependem de variáveis espaciais; propriedades intrínsecas, como, por exemplo, o spin (veja a Seção 8.8), são tratadas de maneira diferente.

Isto é, o operador da posição sobre o eixo dos x é a multiplicação (da função de onda) por x. O operador do momento linear na direção do eixo dos x é proporcional à derivada (da função de onda) em relação a x.

Exemplo 7.6 *Cálculo do valor de um observável*

Qual é o momento linear de uma partícula descrita pela função de onda na Eq. 7.22 com (a) $B = 0$, (b) $A = 0$?

Método Operamos sobre ψ com o operador correspondente ao momento linear (Eq. 7.29), e verificamos o resultado. Se após a operação a função é a função de onda original multiplicada por uma constante (isto é, formou-se uma equação de autovalor), então a constante é identificada com o valor do observável.

Resposta (a) Com a função de onda dada na Eq. 7.22 com $B = 0$,

$$\hat{p}_x\psi = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x} = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}A\frac{\mathrm{d}e^{\mathrm{i}kx}}{\mathrm{d}x} = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}A\times \mathrm{i}ke^{\mathrm{i}kx} = k\hbar Ae^{\mathrm{i}kx} = k\hbar\psi$$

Esta é uma equação de autovalor, e comparando-a com a Eq. 7.28b encontramos que $p_x = +k\hbar$. (b) Para a função de onda com $A = 0$,

$$\hat{p}_x\psi = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x} = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}B\frac{\mathrm{d}e}{\mathrm{d}x} = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}B\times(-\mathrm{i}k)e^{-\mathrm{i}kx} = -k\hbar\psi$$

A magnitude do momento linear é a mesma nos dois casos ($k\hbar$), mas os sinais são diferentes. Em (a) a partícula está se deslocando para a direita (x positivo), mas em (b) ela está se deslocando para a esquerda (x negativo).

Exercício proposto 7.6 O operador para o momento angular de uma partícula se deslocando em um círculo no plano xy é $\hat{l}_z = (\hbar/\mathrm{i})\mathrm{d}/\mathrm{d}\phi$, onde ϕ é a sua posição angular. Qual é o momento angular de uma partícula descrita por uma função de onda $e^{-2\mathrm{i}\phi}$?

$[l_z = -2\hbar]$

As definições da Eq. 7.29 permitem construir os operadores de outros observáveis espaciais. Por exemplo, suponha que queremos o operador da energia potencial na forma $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$, em que k é uma constante (mais tarde, veremos que este potencial descreve as vibrações dos átomos nas moléculas). Vem então, da Eq. 7.29, que o operador correspondente a $V(x)$ é a multiplicação por x^2:

$$\hat{V} = \tfrac{1}{2}kx^2\times \qquad (7.30)$$

É costume omitir o sinal de multiplicação. Para construir o operador da energia cinética usamos a relação clássica entre esta energia e o momento linear, que em uma dimensão é $E_k = p_x^2/2m$. Então, usando o operador para p_x, dado na Eq. 7.29, encontramos,

$$\hat{E}_k = \frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\right)\left(\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\right) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} \qquad (7.31)$$

Vem então que o operador para a energia total, o operador hamiltoniano (em uma dimensão), é

$$\hat{H} = \hat{E}_k + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \hat{V} \qquad \text{Operador hamiltoniano} \qquad (7.32)$$

com o operador $\hat{V}(x)$ sendo dado pela Eq. 7.30 (ou alguma outra energia potencial apropriada).

A expressão para o operador energia cinética, Eq. 7.31, permite-nos desenvolver o ponto que consideramos anteriormente, que diz respeito à interpretação da equação de Schrödinger. Em matemática, a derivada segunda de uma função é uma medida da curvatura da função: uma derivada segunda grande corresponde a uma função de grande curvatura (de curvatura pronunciada) (Fig. 7.25). Então, uma função de onda com uma curvatura pronunciada está associada a uma elevada energia cinética, e outra função com pequena curvatura (de curvatura suave) está associada a uma pequena energia cinética. Esta interpretação é compatível com a relação de de Broglie, que associa um comprimento de onda curto (portanto, uma função com curvatura pronunciada) a um momento linear elevado (portanto, a energia cinética elevada). A expressão, porém, generaliza a interpretação para funções de onda que não se estendem por todo o espaço, mas que se parecem com a representada na Fig. 7.25. A curvatura da função de onda se altera, em geral, de ponto para ponto. Sempre que a curvatura de uma função de onda for grande, a sua contribuição à energia cinética total será elevada (Fig. 7.26). Sempre que a curvatura for pequena, a sua contribuição para a energia cinética global será pequena. Como veremos, a energia cinética que observamos para a partícula é uma integral de todas as contribuições da energia cinética de cada região. Logo, podemos esperar que uma partícula terá uma energia cinética elevada se a curvatura média da sua função de onda for elevada. Localmente, podem existir contribuições positiva e negativa para a energia cinética (pois a curvatura pode ser positiva, $\cup$, e negativa, $\cap$), mas a média é sempre positiva (veja Problema 7.26).

A associação de curvatura elevada à energia cinética elevada será um guia valioso para a interpretação das funções de onda e para a previsão de suas respectivas formas. Por exemplo, suponhamos que queremos saber a função de onda de uma partícula que tem uma certa energia total e uma energia potencial que diminui com o aumento de x (Fig. 7.27). Como a diferença $E - V = E_k$ aumenta da esquerda para a direita, a função de onda deve ser fortemente curvada à medida que x aumenta. O seu comprimento de onda diminui à medida que as contribuições locais à energia cinética aumentam. Então

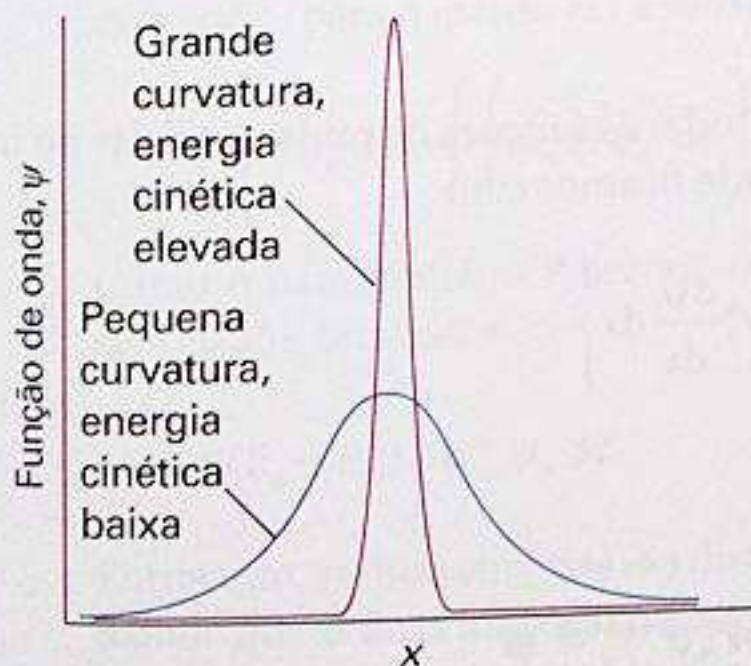



Fig. 7.25 Mesmo quando a função de onda não é uma onda periódica, é ainda possível deduzir a energia cinética média da partícula a partir da curvatura média. Esta ilustração mostra duas funções de onda: a que tem curvatura mais acentuada corresponde a uma energia cinética mais elevada do que a da função com a curvatura menos acentuada.

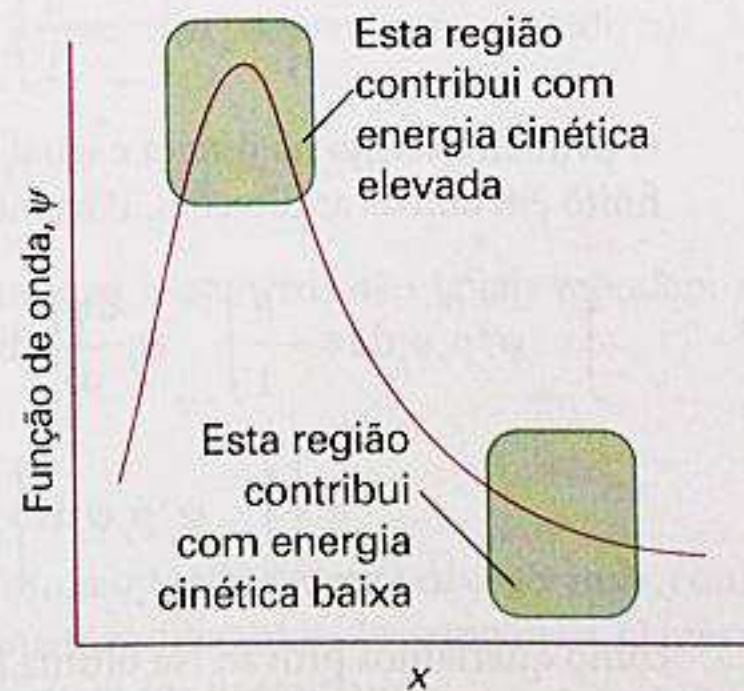



Fig. 7.26 A energia cinética de uma partícula, que se observa, é uma média das contribuições da função de onda em todas as regiões do espaço. As regiões nas quais a função tem curvatura acentuada contribuem para a média com parcelas elevadas de energia cinética. As regiões com a função com curvatura menor contribuem com somente uma pequena energia cinética.

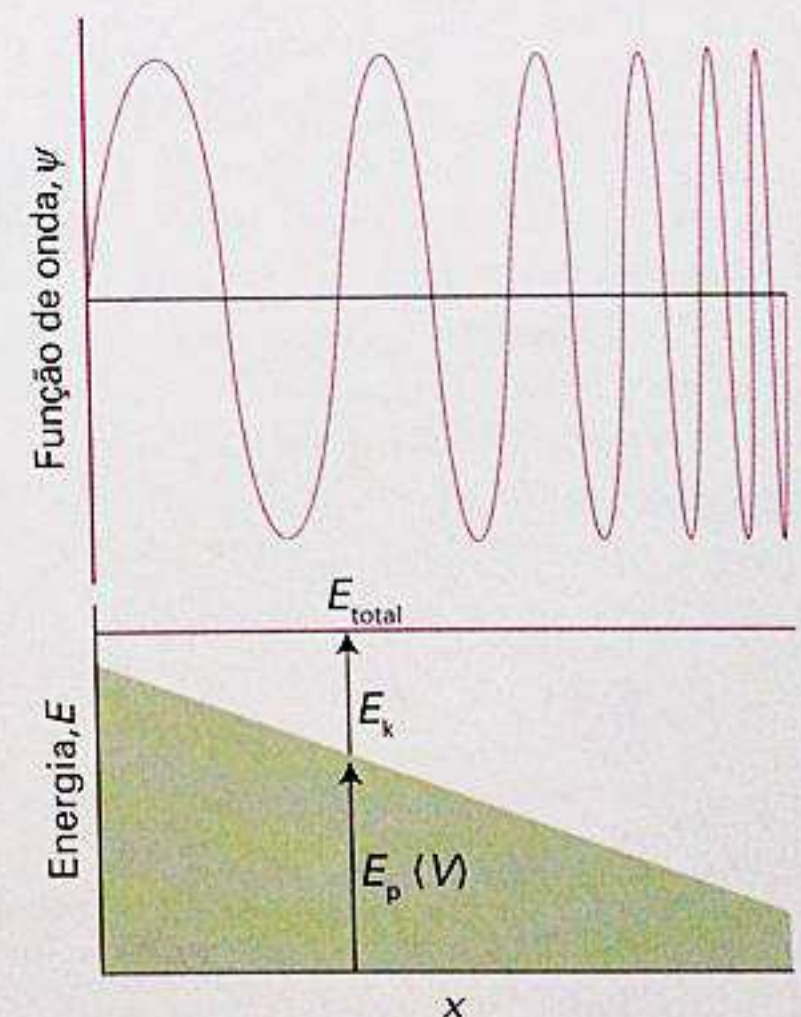



Fig. 7.27 A função de onda de uma partícula num potencial que diminui da esquerda para a direita e está, por isso, sujeita a uma força constante para a direita. Mostramos na figura somente a parte real da função de onda; a parte imaginária é semelhante, mas deslocada para a direita.

podemos admitir que a função de onda será parecida com a que está ilustrada na figura. O cálculo mais detalhado da função confirma esta previsão.

Um breve comentário
Estamos usando informalmente o termo "curvatura": a definição precisa da curvatura de uma função f é $(d^2f/dx^2)/\{1 + (df/dx)^2\}^{3/2}$.

(d) Operadores hermitianos

Todos os operadores da mecânica quântica que correspondem a observáveis têm uma propriedade matemática especial: eles são "hermitianos". Um **operador hermitiano** é um operador para o qual a relação a seguir é válida:

$$\text{Hermiticidade:} \quad \int \psi_i^* \hat{\Omega} \psi_j \, d\tau = \left\{ \int \psi_j^* \hat{\Omega} \psi_i \, d\tau \right\}^* \qquad [7.33]$$

Definição de hermiticidade

Ou seja, o mesmo resultado é obtido se o operador atua em ψ_j e a seguir realizamos a integração ou, se ele atua em ψ_i, realizamos a integração, e finalmente tomamos o complexo conjugado do resultado. Uma consequência trivial da hermiticidade é que ela reduz o número de integrais que precisam ser calculadas. Entretanto, como veremos mais adiante, a hermiticidade tem implicações muito mais profundas.

É fácil confirmar que o operador posição ($x\times$) é hermitiano, pois estamos livres para mudar a ordem do fator no integrando:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* x \psi_j \, d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_j x \psi_i^* \, d\tau = \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \psi_j^* x \psi_i \, d\tau \right\}^*$$

A demonstração de que o operador momento linear é hermitiano é mais trabalhosa porque não podemos alterar a ordem das funções que derivamos, mas ele é hermitiano, como mostramos na *Justificativa* a seguir.

Justificativa 7.2 *Demonstração de que o operador momento linear é hermitiano*

Nossa tarefa é mostrar que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \hat{p}_x \psi_j \, dx = \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \psi_j^* \hat{p}_x \psi_i \, dx \right\}^*$$

com $\hat{p}_x$ dado pela Eq. 7.29. Para fazer isso, usamos a "integração por partes" (veja a *Revisão de matemática* 1), a relação

$$\int f \frac{dg}{dx} dx = fg - \int g \frac{df}{dx} dx$$

Neste caso, escrevemos

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \hat{p}_x \psi_j \, dx = \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} \overbrace{\psi_i^*}^{f} \overbrace{\frac{d\psi_j}{dx}}^{dg/dx} dx$$

$$= \frac{\hbar}{i} \psi_i^* \psi_j \Big|_{-\infty}^{\infty} - \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_j \frac{d\psi_i^*}{dx} dx$$

O primeiro termo na direita é igual a zero, pois todas as funções de onda são nulas no infinito em ambas as direções. Portanto, na esquerda ficamos com

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \hat{p}_x \psi_j \, dx = -\frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_j \frac{d\psi_i^*}{dx} dx = \left\{ \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_j^* \frac{d\psi_i}{dx} dx \right\}^*$$

$$= \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \psi_j^* \hat{p}_x \psi_i \, dx \right\}^*$$

como queríamos provar. Na última linha usamos $(\psi^*)^* = \psi$.

Exercício proposto 7.7 Confirme se o operador d^2/dx^2 é hermitiano.

Operadores hermitianos são muito importantes, em virtude de duas propriedades: seus autovalores são reais (como provamos na *Justificativa* a seguir), e suas autofunções são "ortogonais". Todos os observáveis têm valores reais (no sentido matemático, tal como $x = 2$ m e $E = 10$ J), de modo que todos os observáveis são representados por operadores hermitianos.

Justificativa 7.3 *Demonstração de que os autovalores de um operador hermitiano são reais*

Para uma função de onda ψ que é normalizada e que é autofunção de um operador hermitiano $\hat{\Omega}$ com autovalor ω, podemos escrever

$$\int \psi^* \hat{\Omega} \psi \, d\tau = \int \psi^* \omega \psi \, d\tau = \omega \int \psi^* \psi \, d\tau = \omega$$

Entretanto, considerando o complexo conjugado, podemos escrever

$$\omega^* = \left\{ \int \psi^* \hat{\Omega} \psi \, d\tau \right\}^* \overbrace{=}^{\text{hermiticidade}} \int \psi^* \hat{\Omega} \psi \, d\tau = \omega$$

A conclusão de que $\omega^* = \omega$ confirma que ω é real.

Dizer que duas funções diferentes ψ_i e ψ_j são **ortogonais** significa que a integral (varrendo todo o espaço) do produto dessas funções é igual a zero:

$$\int \psi_i^* \psi_j \, d\tau = 0 \qquad \text{para} \qquad i \neq j \qquad (7.34)$$

Definição de ortogonalidade

Uma característica geral da mecânica quântica, que será mostrada na *Justificativa* a seguir, é que *funções de onda correspondentes a autovalores diferentes de um operador hermitiano são ortogonais.* Por exemplo, o hamiltoniano é um operador hermitiano (pois corresponde a um observável, a energia). Portanto, se ψ_1 corresponde a um valor de energia e ψ_2 corresponde a outro valor, sabemos de antemão que estas funções são ortogonais, e que a integral do produto das duas funções é zero.

Justificativa 7.4 *A ortogonalidade das funções de onda*

Sejam duas autofunções ψ_n e ψ_m correspondentes a dois valores diferentes de energia E_n e E_m respectivamente. Podemos então escrever

$$\hat{H}\psi_n = E_n \psi_n \qquad \hat{H}\psi_m = E_m \psi_m$$

Multiplicamos agora a primeira dessas duas equações de Schrödinger por ψ_m^* e a segunda por ψ_n^*, integrando sobre todo o espaço:

$$\int \psi_m^* \hat{H} \psi_n \, d\tau = E_n \int \psi_m^* \psi_n \, d\tau \qquad \int \psi_n^* \hat{H} \psi_m \, d\tau = E_m \int \psi_n^* \psi_m \, d\tau$$

A seguir, sabendo que as energias são reais, tomamos o complexo conjugado da segunda expressão (para o estado m) e subtraímo-lo da primeira expressão (para o estado n):

$$\int \psi_m^* \hat{H} \psi_n \, d\tau - \left(\int \psi_n^* \hat{H} \psi_m \, d\tau \right)^* = E_n \int \psi_m^* \psi_n \, d\tau - E_m \int \psi_n \psi_m^* \, d\tau$$

Como o hamiltoniano é hermitiano, os dois termos à esquerda são iguais e podem ser cancelados, levando a

$$0 = (E_n - E_m) \int \psi_m^* \psi_n \, d\tau$$

Entretanto, as duas energias são distintas; portanto, a integral à direita deve ser nula, confirmando que as duas funções correspondentes a energias diferentes são ortogonais. O mesmo argumento se aplica a autofunções de qualquer operador hermitiano.

A propriedade da ortogonalidade é de grande importância em mecânica quântica, pois nos permite eliminar um grande número de integrais dos cálculos. A ortogonalidade desempenha um papel central na teoria da ligação química (Capítulo 10) e na espectroscopia (Capítulos 12-14). Conjuntos de funções que são normalizadas e mutuamente ortogonais são denominados **ortonormais**.

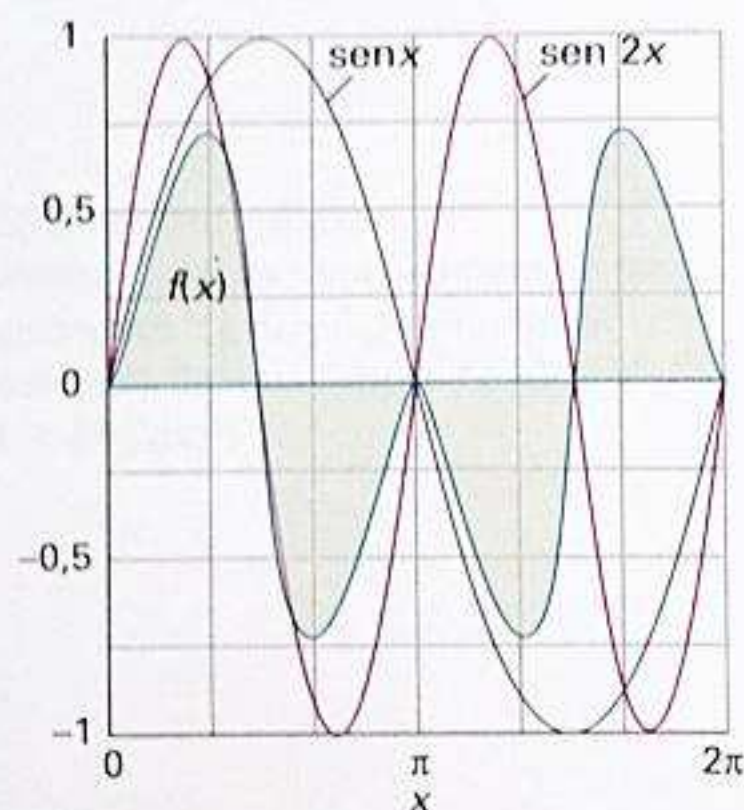



Fig. 7.28 A integral da função $f(x) = (\text{sen } x)(\text{sen } 2x)$ é igual à área (sombreada) abaixo da curva escura. Esta integral vale zero, como pode ser inferido por simetria. A função — e o valor da integral — se repete a cada intervalo de 2π, de modo que a integral de $-\infty$ a ∞ é igual a zero.

• **Uma breve ilustração**

As funções de onda sen x e sen $2x$ são autofunções do operador d^2/dx^2, com autovalores -1 e -4, respectivamente. Para verificar se as duas funções de onda são ortogonais, integramos o produto (sen x)(sen $2x$) para todo o espaço, ou seja, de $x = 0$ a $x = 2\pi$, pois ambas as funções se repetem fora deste intervalo. Logo, desde que a integral de seu produto é igual a zero dentro deste intervalo, a integral para todo o espaço também será nula (Fig. 7.28). Uma integral útil para este cálculo quando $a^2 \neq b^2$ é

$$\int \text{sen}\,ax\,\text{sen}\,bx\,dx = \frac{\text{sen}(a-b)x}{2(a-b)} - \frac{\text{sen}(a+b)x}{2(a+b)} + \text{constante}$$

Segue-se que para $a = 1$ e $b = 2$, e dado que sen $0 = 0$, sen $2\pi = 0$, e sen $6\pi = 0$,

$$\int_0^{2\pi} \text{sen}\,x\,\text{sen}\,2x\,dx = 0$$

e as duas funções são mutuamente ortogonais. •

Exercício proposto 7.8 Confirme se as funções sen x e sen $3x$ são ortogonais.

$$\left[\int_0^{2\pi} \text{sen}\,x\,\text{sen}\,3x\,dx = 0\right]$$

(e) Superposições e valores esperados

Imaginemos agora que a função de onda seja a dada na Eq. 7.22 (com $A = B$). Qual é o momento linear da partícula descrita por essa função? Se usarmos a técnica dos operadores, logo encontraremos uma dificuldade. De fato, ao operar com $\hat{p}_x$ temos

$$\hat{p}_x\psi = \frac{\hbar}{i}\frac{d\psi}{dx} = \frac{2\hbar}{i}A\frac{d\cos kx}{dx} = -\frac{2k\hbar}{i}A\,\text{sen}\,kx \qquad (7.35)$$

Esta expressão não é a de uma equação de autovalor, pois a função no lado direito da equação (sen kx) é diferente da que está no lado esquerdo (cos kx).

Quando uma função de onda de uma partícula não é autofunção de um operador, a propriedade associada ao operador não tem um valor definido. No exemplo que estamos vendo, porém, o momento não é completamente indefinido, pois a função de onda cosseno é uma **combinação linear**, ou uma soma, de e^{ikx} e e^{-ikx}, e estas duas funções, como vimos, correspondem individualmente a estados com momentos definidos. Nestes casos dizemos que a função de onda total é a **superposição** de mais de uma função de onda. Simbolicamente escrevemos a superposição como

$$\psi = \underbrace{\psi_{\rightarrow}}_{\substack{\text{Partícula com}\\ \text{momento}\\ \text{linear}\\ +k\hbar}} + \underbrace{\psi_{\leftarrow}}_{\substack{\text{Partícula com}\\ \text{momento}\\ \text{linear}\\ -k\hbar}}$$

Um breve comentário

Em geral, uma combinação linear de duas funções f e g é dada por $c_1f + c_2g$, na qual c_1 e c_2 são constantes numéricas. Portanto, o termo combinação linear é mais geral do que o termo "soma". Numa soma, $c_1 = c_2 = 1$. Uma combinação linear pode, por exemplo, ter a forma $0{,}567f + 1{,}234g$, de modo que ela é mais geral do que a simples soma $f + g$.

A interpretação desta função de onda composta é que, se o momento da partícula for medido repetida e sucessivamente, numa longa sequência de observações, então o seu módulo será $k\hbar$ em todas as medidas (pois este é o valor de cada componente da função de onda). Porém, como as duas funções de onda componentes ocorrem igualmente na superposição, a metade das medidas mostrará que a partícula se desloca para a direita ($p_x = +k\hbar$) e a outra metade mostrará que o deslocamento é para a esquerda ($p_x = -k\hbar$). De acordo com a mecânica quântica, não podemos prever o sentido do deslocamento da partícula; tudo o que podemos afirmar é que, numa grande sequência de observações, as probabilidades de encontrar a partícula deslocando-se para a direita ou para a esquerda são iguais.

A mesma interpretação aplica-se a qualquer função de onda expressa como combinação linear de autofunções de um operador. Por exemplo, imaginemos que uma função de onda seja a superposição de diversas autofunções diferentes do momento linear e seja dada pela combinação linear

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots = \sum_k c_k\psi_k \qquad \text{Combinação linear de funções-base} \qquad (7.36)$$

em que os c_k são coeficientes numéricos e as ψ_k correspondem a diferentes estados do momento. Diz-se que as funções ψ_k formam um **conjunto completo**, pois qualquer função arbitrária pode ser expressa como uma combinação linear das ψ_k. Então, de acordo com a mecânica quântica:

1. Quando se mede o momento, numa única observação, encontra-se um dos autovalores correspondentes a uma das funções de onda ψ_k que contribui para a superposição.
2. A probabilidade de medir um certo autovalor numa série de observações é proporcional ao quadrado do módulo ($|c_k|^2$) do coeficiente correspondente à função de onda na combinação linear.
3. O valor médio de um grande número de observações é dado pelo valor esperado $\langle\Omega\rangle$ do operador $\hat{\Omega}$ correspondente ao observável de interesse.

O **valor esperado** de um operador $\hat{\Omega}$ é definido como

$$\langle\Omega\rangle = \int \psi^* \hat{\Omega} \psi \, d\tau \qquad (7.37)$$

Definição de valor esperado

Esta fórmula vale exclusivamente para as funções de onda normalizadas. Veremos, na *Justificativa* a seguir, que o valor esperado é a média ponderada das medidas de um grande número de observações de uma grandeza.

Justificativa 7.5 *O valor esperado de um operador*

Se ψ é uma autofunção de $\hat{\Omega}$ com autovalor ω, o valor esperado de $\hat{\Omega}$ é

$$\langle\Omega\rangle = \int \psi^* \overbrace{\hat{\Omega}\psi}^{\omega\psi} d\tau = \int \psi^* \omega \psi \, d\tau = \omega \int \psi^* \psi \, d\tau = \omega$$

pois ω é uma constante e pode ser retirado da integração, de modo que a integral resultante é igual a 1, uma vez que a função de onda é normalizada. A interpretação desta expressão é a seguinte: como toda a observação da propriedade Ω resulta no valor ω (pois a função de onda é uma autofunção de $\hat{\Omega}$), o valor médio de todas as observações também é ω.

Uma função de onda que não é uma autofunção do operador de interesse pode ser escrita como uma combinação linear de autofunções. Por simplicidade, admita que a função de onda é a soma de duas autofunções (o caso geral, Eq. 7.36, pode ser desenvolvido facilmente). Assim,

$$\begin{aligned}
\langle\Omega\rangle &= \int (c_1\psi_1 + c_2\psi_2)^* \hat{\Omega}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) d\tau \\
&= \int (c_1\psi_1 + c_2\psi_2)^* (c_1\hat{\Omega}\psi_1 + c_2\hat{\Omega}\psi_2) d\tau \\
&= \int (c_1\psi_1 + c_2\psi_2)^* (c_1\omega_1\psi_1 + c_2\omega_2\psi_2) d\tau \\
&= c_1^* c_1 \omega_1 \overbrace{\int \psi_1^* \psi_1 d\tau}^{1} + c_2^* c_2 \omega_2 \overbrace{\int \psi_2^* \psi_2 d\tau}^{1} \\
&\quad + c_2^* c_1 \omega_1 \overbrace{\int \psi_2^* \psi_1 d\tau}^{0} + c_1^* c_2 \omega_2 \overbrace{\int \psi_1^* \psi_2 d\tau}^{0}
\end{aligned}$$

As duas primeiras integrais na direita são iguais a 1, pois cada uma das funções de onda é normalizada. Como ψ_1 e ψ_2 correspondem a autovalores diferentes de um operador hermitiano, elas são ortogonais. Portanto, a terceira e a quarta integrais na direita são iguais a zero. Podemos então concluir que

$$\langle\Omega\rangle = |c_1|^2\omega_1 + |c_2|^2\omega_2$$

Esta expressão mostra que o valor esperado é a soma dos dois autovalores ponderados pelas respectivas probabilidades com que eles são encontrados numa série de medidas. Assim, o valor esperado é a média ponderada de uma série de observações.

Exemplo 7.7 *Cálculo de um valor esperado*

Calcule o valor médio da distância de um elétron ao núcleo, no átomo de hidrogênio, no estado de energia mais baixa.

Método O raio médio é o valor esperado do operador correspondente à distância ao núcleo, que é a simples multiplicação por r. Para estimar $\langle r \rangle$, precisamos saber a função de onda normalizada (que conhecemos do Exemplo 7.4) e depois calcular a integral na Eq. 7.37.

Resposta O valor médio é dado pelo valor esperado

$$\langle r \rangle = \int \psi^* r \psi \, d\tau = \int r|\psi|^2 d\tau$$

que podemos calcular adotando coordenadas esféricas e a expressão apropriada para o elemento de volume, $d\tau = r^2 dr \operatorname{sen}\theta \, d\theta \, d\phi$. Com a função normalizada do Exemplo 7.4, temos

$$\langle r \rangle = \frac{1}{\pi a_0^3} \overbrace{\int_0^\infty r^3 e^{-2r/a_0} dr}^{3a_0^4/2^3} \overbrace{\int_0^\pi \operatorname{sen}\theta \, d\theta}^{2} \overbrace{\int_0^{2\pi} d\phi}^{2\pi} = \tfrac{3}{2} a_0$$

Como $a_0 = 52{,}9$ pm (veja a contracapa), $\langle r \rangle = 79{,}4$ pm. Este resultado mostra que, se for feita uma grande sequência de medidas da distância entre o elétron e o núcleo, o valor médio das medidas será 79,4 pm. No entanto, cada observação dará um resultado diferente e imprevisível, pois a função de onda não é autofunção do operador correspondente a r.

Exercício proposto 7.9 Estime a distância média quadrática, $\langle r^2 \rangle^{1/2}$, entre o elétron e o núcleo num átomo de hidrogênio. $[3^{1/2} a_0 = 91{,}6 \text{ pm}]$

A energia cinética média de uma partícula em uma dimensão é o valor esperado do operador dado na Eq. 7.31. Podemos então escrever

$$\langle E_k \rangle = \int \psi^* \hat{E}_k \psi \, dx = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi^* \frac{d^2\psi}{dx^2} dx \quad (7.38)$$

Esta equação confirma a afirmativa anterior de que a energia cinética é uma espécie de média sobre a curvatura da função de onda. Há uma grande contribuição para o valor médio das regiões onde a função de onda tem uma curvatura grande (isto é, onde $d^2\psi/dx^2$ é grande) e onde a própria função de onda é grande (isto é, onde ψ^* também é grande).

7.6 O princípio da incerteza

Pontos fundamentais **O princípio da incerteza restringe a precisão com que observáveis complementares podem ser especificados e medidos. Observáveis complementares são aqueles para os quais os correspondentes operadores não comutam.**

Vimos que, se a função de onda for Ae^{ikx}, então a partícula descrita tem um estado definido de momento linear, isto é, o seu momento vale $p_x = +k\hbar$, com a partícula se deslocando para a direita. No entanto, vimos também que a posição da partícula descrita por essa função de onda é completamente imprevisível. Em outras palavras, se o momento estiver precisamente definido, é impossível prever a localização da partícula. Esta afirmação é a metade de um caso especial do **princípio da incerteza de Heisenberg**, um dos resultados mais famosos da mecânica quântica:

> É impossível especificar, simultaneamente e com a precisão que se quiser, o momento e a posição de uma partícula.

Princípio da incerteza de Heisenberg

Antes de continuar a discussão do princípio, vamos estabelecer a sua outra metade: se a posição de uma partícula for conhecida com exatidão, nada podemos dizer a propósito do seu momento linear. O raciocínio se baseia na consideração da função de onda como o resultado da superposição de autofunções. A seguir desenvolvemos este raciocínio.

Se soubermos que a partícula está numa posição bem definida, sua função de onda deve ser grande nesta posição e zero nas outras (Fig. 7.29). Esta função de onda pode

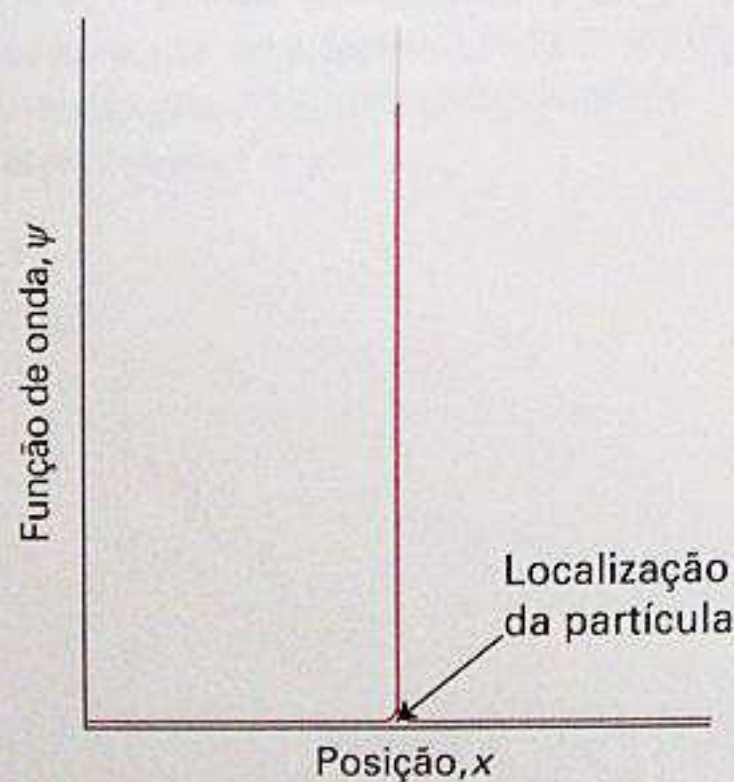



Fig. 7.29 A função de onda de uma partícula numa posição bem definida é uma função com um pico muito agudo, com amplitude nula, exceto no ponto da posição da partícula.

ser construída pela superposição de um grande número de funções harmônicas (senos e cossenos), ou, equivalentemente, por um grande número de funções do tipo e^{ikx}. Em outras palavras, podemos criar uma função de onda precisamente localizada, chamada **pacote de onda**, pela combinação linear de muitas funções de onda que correspondem a muitos momentos lineares diferentes. A superposição de poucas funções harmônicas leva a uma função de onda que se espalha num certo intervalo de posições (Fig. 7.30). No entanto, quando o número de funções de onda superpostas aumenta, o pacote de onda fica cada vez mais localizado, graças à interferência entre as diversas e numerosas regiões de valores positivos e negativos das ondas individuais. Quando um número infinito de componentes é usado, o pacote de onda é um pico nítido, infinitamente estreito, correspondente à perfeita localização da partícula. Nestas condições, a partícula está perfeitamente localizada. Entretanto, toda a informação a respeito do momento linear da partícula foi perdida, pois, conforme vimos anteriormente, a medida do momento terá como resultado o autovalor correspondente a qualquer uma das infinitas funções de onda superpostas e será, portanto, imprevisível. Assim, se a localização da partícula for precisamente conhecida (implicando que a sua função de onda é a superposição de um número infinito de autofunções do momento), então o seu momento será completamente imprevisível.

Uma expressão quantitativa deste resultado é

$$\Delta p \Delta q \geq \tfrac{1}{2}\hbar \qquad \text{Princípio da incerteza de Heisenberg} \qquad (7.39a)$$

Nesta expressão, Δp é a "incerteza" no momento linear paralelo ao eixo q, e Δq é a incerteza da posição sobre este eixo. Estas "incertezas" são definidas precisamente, pois cada uma delas é o desvio médio quadrático da respectiva propriedade em relação ao valor médio da propriedade:

$$\Delta p = \{\langle p^2\rangle - \langle p\rangle^2\}^{1/2} \qquad \Delta q = \{\langle q^2\rangle - \langle q\rangle^2\}^{1/2} \qquad (7.39b)$$

Se houver certeza absoluta sobre a posição da partícula ($\Delta q = 0$), a única forma de a Eq. 7.39a poder ser satisfeita é ter $\Delta p = \infty$, o que corresponde à completa incerteza sobre o momento. Inversamente, se o momento for conhecido exatamente ($\Delta p = 0$), a posição será absolutamente incerta ($\Delta q = \infty$).

As variáveis p e q que aparecem na Eq. 7.39 referem-se à mesma direção no espaço. Portanto, enquanto as especificações da posição sobre o eixo dos x e do momento linear paralelo ao eixo dos x são restritas pela relação de incerteza, a localização simultânea da posição sobre o eixo dos x e do movimento paralelo a y ou z não obedece a essa restrição. As restrições que são impostas pelo princípio da incerteza estão resumidas na Tabela 7.2.

Fig. 7.30 A função de onda de uma partícula com posição pouco definida pode ser imaginada como a superposição de diversas funções de onda, cada qual com um comprimento de onda definido, que interferem construtivamente numa região e destrutivamente no restante. À medida que aumenta o número de ondas superpostas (indicadas pelo número associado às curvas), a localização da partícula fica mais precisa, à custa da incerteza sobre o momento linear. Para ter a função de onda de uma partícula perfeitamente localizada é necessário um número infinito de ondas.

InterAtividade Use um software matemático ou uma planilha eletrônica para construir as superposições de funções cosseno fazendo $\sum_{k=1}^{N}(1/N)\cos(k\pi x)\cos(k\pi x)$ em que a constante $1/N$ é introduzida para manter as superposições com a mesma magnitude global. Explore como a densidade de probabilidade $\psi^2(x)$ varia com o valor de N.

Exemplo 7.8 *Aplicação do princípio da incerteza*

A velocidade de um projétil de massa de 1,0 g é conhecida com uma precisão de 1 μm s⁻¹. Calcule a incerteza mínima na posição do projétil.

Método Estima-se Δp por $m\Delta v$, em que Δv é a incerteza na velocidade; então, por meio da Eq. 7.39a, estima-se a incerteza mínima na posição, Δq.

Resposta A incerteza mínima na posição é

$$\Delta q = \frac{\hbar}{2m\Delta v}$$

$$= \frac{1{,}055 \times 10^{-34}\,\text{J s}}{2 \times (1{,}0 \times 10^{-3}\,\text{kg}) \times (1 \times 10^{-6}\,\text{m s}^{-1})} = 5 \times 10^{-26}\,\text{m}$$

em que usamos 1 J = 1 kg m² s⁻². No caso de objetos macroscópicos a incerteza é inteiramente desprezível para todos os fins práticos. Entretanto, se a massa fosse a de um elétron, uma incerteza da ordem de grandeza da que foi mencionada na velocidade levaria a uma incerteza na posição, bem maior do que o diâmetro de um átomo (o cálculo análogo resulta em $\Delta q = 60$ m); sendo assim, é impossível manter o conceito de uma trajetória para o elétron, isto é, não é possível a determinação precisa simultânea da posição e do momento do elétron.

Exercício proposto 7.10 Estime a incerteza mínima na velocidade de um elétron numa região unidimensional de comprimento $2a_0$. [547 km s⁻¹]

Tabela 7.2* Restrições do princípio da incerteza

	Variável					
Variável 2	x	y	z	p_x	p_y	p_z
x				■		
y					■	
z						■
p_x	■					
p_y		■				
p_z			■			

*Pares de observáveis que não podem ser determinados simultaneamente com uma precisão arbitrária estão representados por um retângulo branco; todos os outros não têm restrições.

O princípio da incerteza de Heisenberg é mais geral do que a Eq. 7.39 sugere. Ele se aplica a qualquer par de observáveis, chamados de **observáveis complementares**, que são definidos em termos das propriedades de seus respectivos operadores. Especificamente, dois observáveis Ω_1 e Ω_2 são complementares se

$$\hat{\Omega}_1(\hat{\Omega}_2\psi) \neq \hat{\Omega}_2(\hat{\Omega}_1\psi) \qquad (7.40)$$

em que o termo à esquerda indica que $\hat{\Omega}_2$ atua primeiro, e então $\hat{\Omega}_1$ atua sobre o resultado; o termo à direita indica que as operações são realizadas na ordem oposta. Quando o efeito de dois operadores depende da ordem em que são aplicados (como mostra a desigualdade anterior), dizemos que os dois operadores não **comutam**. A diferença entre os resultados que se obtêm aplicando-se $\hat{\Omega}_1$ seguido por $\hat{\Omega}_2$ e $\hat{\Omega}_2$ seguido por $\hat{\Omega}_1$, é expressa pelo **comutador** dos dois operadores, que é definido como

Definição de comutador

$$[\hat{\Omega}_1, \hat{\Omega}_2] = \hat{\Omega}_1\hat{\Omega}_2 - \hat{\Omega}_2\hat{\Omega}_1 \qquad (7.41)$$

Mostramos, na *Justificativa* a seguir, que o comutador dos operadores da posição e do momento linear é

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = \mathrm{i}\hbar \qquad (7.42)$$

Justificativa 7.6 *O comutador da posição e do momento*

Para mostrar que os operadores da posição e do momento linear não comutam (e que, portanto, são observáveis complementares), vejamos o efeito de $\hat{x}\hat{p}_x$ (isto é, o efeito de $\hat{p}_x$ seguido pelo efeito da multiplicação por x sobre o resultado) sobre a função de onda ψ:

$$\hat{x}\hat{p}_x\psi = x \times \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}$$

Depois consideramos o efeito de $\hat{p}_x\hat{x}$ sobre a mesma função (isto é, o efeito da multiplicação por x seguido pelo efeito de $\hat{p}_x$ sobre o resultado):

$$\hat{p}_x\hat{x}\psi = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\mathrm{d}(x\psi)}{\mathrm{d}x} = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\left(\psi + x\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\right)$$

Neste cálculo, aproveitamos a regra bem conhecida da derivação de um produto de funções, $\mathrm{d}(fg)/\mathrm{d}x = f\mathrm{d}g/\mathrm{d}x + g\mathrm{d}f/\mathrm{d}x$. É evidente que a segunda expressão é diferente da primeira, de modo que os dois operadores não comutam. O comutador é obtido pela subtração da segunda expressão da primeira:

$$\hat{x}\hat{p}_x\psi - \hat{p}_x\hat{x}\psi = -\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\psi = \mathrm{i}\hbar\psi$$

Esta relação é verdadeira para qualquer função de onda ψ; logo, a relação entre os operadores na Eq. 7.42 surge imediatamente.

O comutador na Eq.7.42 tem tamanha importância na mecânica quântica, que ele é introduzido como uma distinção fundamental entre a mecânica clássica e a mecânica quântica. Na realidade, este comutador pode ser introduzido como um postulado da mecânica quântica e é usado para justificar as expressões usadas na Eq. 7.29 para os operadores da posição e do momento linear.

Com o conceito de comutador estabelecido, o princípio da incerteza de Heisenberg pode ser apresentado na sua forma mais geral. Para *qualquer* par de observáveis, Ω_1 e Ω_2, as incertezas (ou, mais precisamente, os desvios médios quadráticos de seus valores em relação ao valor médio) em determinações simultâneas estão relacionadas por

$$\Delta\Omega_1\Delta\Omega_2 \geq \tfrac{1}{2}|\langle[\hat{\Omega}_1, \hat{\Omega}_2]\rangle| \qquad (7.43)$$

Obtemos o caso particular da Eq. 7.39 quando identificamos os observáveis x e p_x e usamos a Eq. 7.42 para o seu comutador. (Veja a *Revisão de matemática* 3 para o significado da notação |...|.)

Observáveis complementares são observáveis que têm operadores que não comutam. Com a descoberta da existência de pares de observáveis complementares (encontraremos outros exemplos no próximo capítulo), estamos no próprio coração da diferença entre a mecânica clássica e a mecânica quântica. A mecânica clássica admitia, falsamente, como sabe-se agora, que a posição e o momento linear de uma partícula podiam ser especi-

ficados simultaneamente com a precisão que se quisesse. A mecânica quântica, porém, mostra que a posição e o momento são complementares, e que temos que escolher entre especificar a posição à custa do momento ou o momento, à custa da posição.

A percepção de que alguns observáveis são complementares possibilita grandes avanços no cálculo das propriedades atômicas e moleculares; porém afasta alguns dos conceitos mais consagrados da física clássica.

7.7 Os postulados da mecânica quântica

Por conveniência, reunimos aqui os postulados nos quais se baseia a mecânica quântica e que foram introduzidos no decorrer deste capítulo.

A função de onda. Toda a informação dinâmica está contida na função de onda, ψ, do sistema, que é uma função matemática encontrada resolvendo-se a equação de Schrödinger para o sistema. Em uma dimensão:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi$$

A interpretação de Born. Se a função de onda de uma partícula tem o valor ψ em algum ponto r, então a probabilidade de encontrar a partícula em um volume infinitesimal $d\tau = dxdydz$ naquele ponto é proporcional a $|\psi|^2 d\tau$.

Funções de onda aceitáveis. Uma função de onda aceitável tem que ser contínua, ter uma derivada primeira contínua, ser unívoca e quadraticamente integrável.

Observáveis. Observáveis, Ω, são representados por operadores, $\hat{\Omega}$, construídos a partir dos operadores da posição e do momento, que têm as expressões:

$$\hat{x} = x\times \qquad \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}$$

ou, de forma mais geral, a partir de operadores que satisfazem à relação de comutação $[\hat{x}\hat{p}_x] = i\hbar$.

O princípio de Heisenberg. É impossível especificar simultaneamente, com uma precisão qualquer, o momento e a posição de uma partícula e, de forma mais geral, qualquer par de observáveis com operadores que não comutem.

Lista das equações importantes

Propriedade	Equação	Comentário
Condição de frequência de Bohr	$\Delta E = h\nu$	Conservação da energia
Efeito fotoelétrico	$\frac{1}{2}m_e v^2 = h\nu - \Phi$	Φ é a função trabalho
Relação de de Broglie	$\lambda = h/p$	λ é o comprimento de onda de uma partícula de momento linear p
Equação de Schrödinger independente do tempo em uma dimensão	$-(\hbar^2/2m)(d^2\psi/dx^2) + V(x)\psi = E\psi$, ou $\hat{H}\psi = E\psi$	
Operadores correspondentes a observáveis	$\hat{x} = x\times \quad \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}$	Posição e momento linear
Valor esperado de um operador	$\langle\Omega\rangle = \int \psi^*\hat{\Omega}\psi\, d\tau$	Valor médio do observável
Normalização	$\int \psi^*\psi\, d\tau = 1$	
Ortogonalidade	$\int \psi_i^*\psi_j\, d\tau = 0$	
Hermiticidade	$\int \psi_i^*\hat{\Omega}\psi_j\, d\tau = \left\{\int \psi_j^*\hat{\Omega}\psi_i\, d\tau\right\}^*$	Autovalores reais, autofunções ortogonais
Relação de incerteza de Heisenberg	$\Delta\Omega_1\Delta\Omega_2 \geq \frac{1}{2}\lvert\langle[\hat{\Omega}_1,\hat{\Omega}_2]\rangle\rvert$ Caso especial: $\Delta p\Delta q \geq \frac{1}{2}\hbar$	
Comutador de dois operadores	$[\hat{\Omega}_1,\hat{\Omega}_2] = \hat{\Omega}_1\hat{\Omega}_2 - \hat{\Omega}_2\hat{\Omega}_1$ Caso especial: $[\hat{x},\hat{p}_x] = i\hbar$	Os observáveis são complementares se este comutador é zero.

Informação adicional

Informação adicional 7.1 *Mecânica clássica*

A mecânica clássica descreve o comportamento dos objetos em termos de duas equações. Uma expressa o fato de que a energia total é constante na ausência de forças externas; a outra expressa a resposta das partículas devido às forças que atuam sobre elas.

(a) A trajetória em termos da energia

A **velocidade**, *v*, de uma partícula é a velocidade de mudança de sua posição:

$$v = \frac{dr}{dt} \qquad \text{Definição de velocidade} \qquad (7.44)$$

A velocidade é um vetor, tendo, portanto, módulo, direção e sentido. (Vetores são discutidos na *Revisão de matemática* 5.) O módulo do vetor velocidade é chamado de velocidade escalar, ou simplesmente **velocidade**, *v*. O **momento linear**, ***p***, de uma partícula de massa *m* está relacionado com o seu vetor velocidade, *v*, por

$$p = mv \qquad \text{Definição de momento linear} \qquad (7.45)$$

Como o vetor velocidade, o vetor momento linear aponta no sentido do deslocamento da partícula (Fig. 7.31). Em termos do momento linear, a energia total – a soma das energias cinética e potencial — de uma partícula é

Fig. 7.31 O momento linear de uma partícula é uma propriedade vetorial e aponta no sentido do movimento.

$$E = E_c + V(x) = \frac{p^2}{2m} + V(x) \qquad (7.46)$$

Esta equação pode ser usada para mostrar que uma partícula terá uma **trajetória** definida, ou uma posição e um momento definidos a cada instante. Por exemplo, considere uma partícula livre para se mover numa direção (ao longo do eixo *x*), numa região em que $V = 0$ (de modo que a energia é independente da posição). Da definição de energia cinética, $E_k = \frac{1}{2}mv^2$, e de $v = dx/dt$, segue, das Eqs. 7.45 e 7.46, que

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{2E_c}{m}\right)^{1/2} \qquad (7.47)$$

Uma solução desta equação é

$$x(t) = x(0) + \left(\frac{2E_c}{m}\right)^{1/2} t \qquad (7.48)$$

O momento linear é uma constante:

$$p(t) = mv(t) = m\frac{dx}{dt} = (2mE_c)^{1/2} \qquad (7.49)$$

Consequentemente, se soubermos a posição e o momento no instante inicial, podemos prever, exatamente, todas as posições e momentos posteriores.

(b) A segunda lei de Newton

A **força**, *F*, que atua sobre uma partícula livre unidimensional está relacionada com a energia potencial da partícula, *V*, por

$$F = -\frac{dV}{dx} \qquad (7.50a)$$

Esta expressão implica que a força atua no sentido da energia potencial decrescente (Fig. 7.32). Em três dimensões,

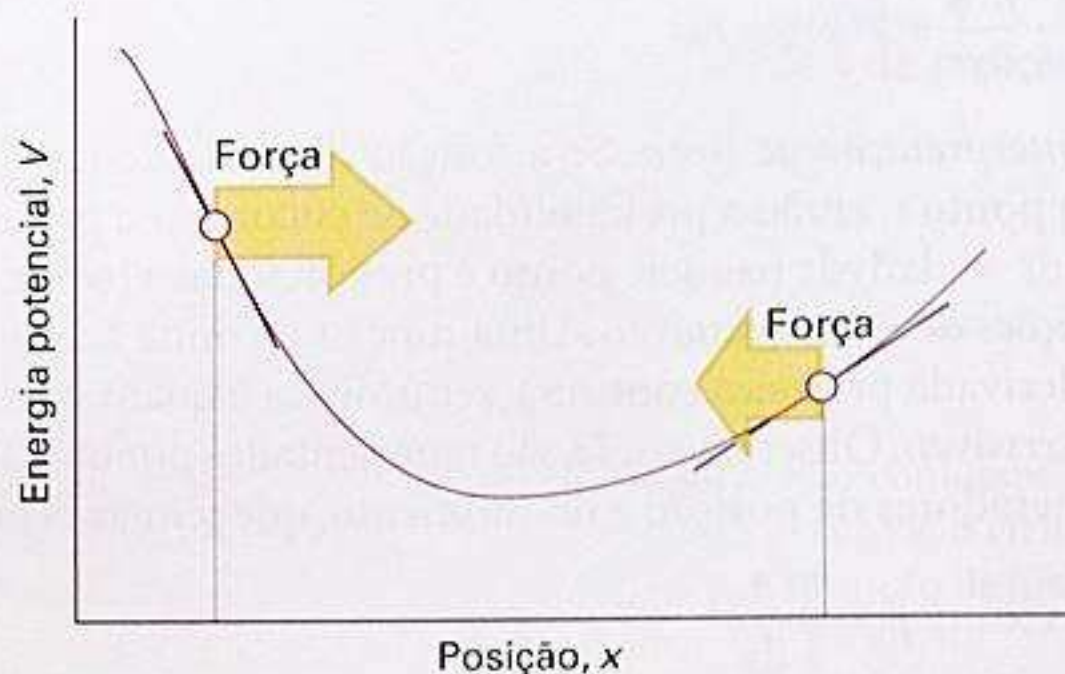



Fig. 7.32 A força que atua sobre uma partícula é determinada pelo coeficiente angular da energia potencial em cada ponto. A força aponta no sentido da energia potencial menor.

$$F = -\nabla V \qquad \nabla = i\frac{\partial}{\partial x} + j\frac{\partial}{\partial y} + k\frac{\partial}{\partial z} \qquad (7.50b)$$

A **segunda lei de Newton do movimento** estabelece que a velocidade de variação do momento é igual à força que atua sobre a partícula. Em uma dimensão:

$$\frac{dp}{dt} = F \qquad \text{Segunda lei de Newton do movimento} \qquad (7.51a)$$

Como $p = m(dx/dt)$ em uma dimensão, às vezes é mais conveniente escrever esta equação como

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = F \qquad (7.51b)$$

A derivada segunda, d^2x/dt^2, é a **aceleração** da partícula, a velocidade de variação da velocidade (neste exemplo, ao longo do eixo *x*). Segue que, se conhecermos a força que atua em todas as posições e em todos os instantes, então a resolução da Eq. 7.51 fornecerá também a trajetória. Este cálculo é equivalente àquele baseado em *E*, mas é mais adequado em algumas aplicações. Por exemplo, ele pode ser usado para mostrar que, se uma partícula de massa *m* está inicialmente em repouso e é submetida a uma força constante *F* durante um tempo τ, então a sua energia cinética aumenta de zero até

$$E_c = \frac{F^2\tau^2}{2m} \qquad (7.52)$$

e então permanece com esta energia depois que a força deixa de agir. Como a força aplicada, *F*, e o tempo, τ, em que ela atua podem variar arbitrariamente, a solução implica que a energia da partícula pode aumentar para um valor qualquer.

(c) Movimento rotacional

O movimento rotacional de uma partícula em torno de um ponto central é descrito por seu **momento angular**, ***J***. O momento angular é

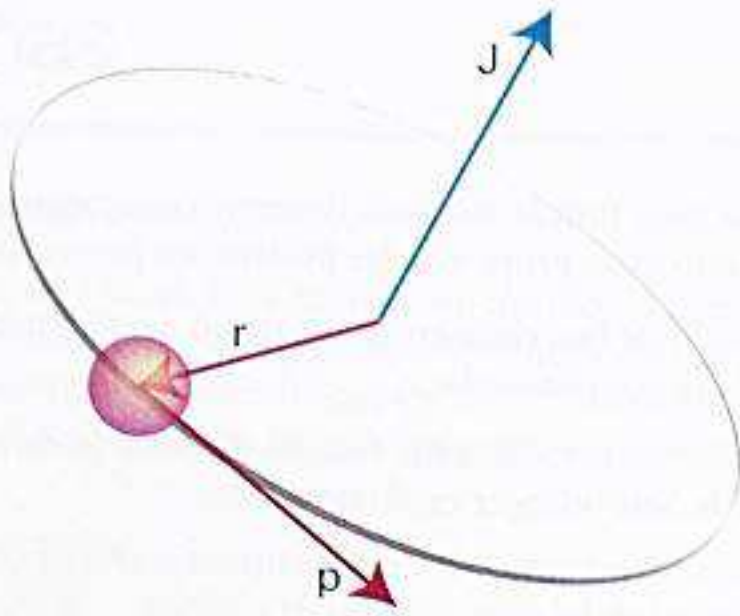



Fig. 7.33 O momento angular de uma partícula é representado por um vetor ao longo do eixo de rotação e perpendicular ao plano de rotação. O comprimento do vetor representa o módulo do momento angular. O sentido do movimento é no sentido horário para um observador que olha na direção do vetor.

um vetor: seu módulo dá a velocidade de rotação da partícula e a sua direção indica o eixo de rotação (Fig. 7.33). O módulo do momento angular, J, é determinado pela expressão

$$J = I\omega \qquad \text{Módulo do momento angular} \qquad (7.53)$$

em que ω é a **velocidade angular** da partícula, a velocidade de variação da sua posição angular (em radianos por segundo), e I é o seu **momento de inércia**. Os papéis análogos de m e I, de v e ω e de p e J nos movimentos translacional e rotacional, respectivamente, devem ser memorizados, porque eles nos fornecem um modo imediato de escrever e recordar equações. Para uma partícula pontual de massa m se movimentando num círculo de raio r, o momento de inércia em torno do eixo de rotação é dado pela expressão

$$I = mr^2 \qquad \text{Momento de inércia de uma partícula pontual movendo-se em um círculo} \qquad (7.54)$$

Para que o movimento de rotação seja acelerado, é necessário aplicar um **torque**, T, uma força que atua no sentido da rotação. Neste caso, a equação de Newton é escrita como

$$\frac{dJ}{dt} = T \qquad \text{Definição de torque} \qquad (7.55)$$

Se um torque constante é aplicado durante um tempo τ, a energia rotacional de um corpo, inicialmente em repouso, aumenta até

$$E_c = \frac{T^2\tau^2}{2I} \qquad (7.56)$$

A implicação desta equação é que, se um torque apropriado for aplicado, a energia rotacional pode aumentar, no período em que o torque está sendo aplicado, para um valor arbitrário.

(d) O oscilador harmônico

Um **oscilador harmônico** consiste em uma partícula que sofre a ação de uma força restauradora proporcional ao seu deslocamento em relação à sua posição de equilíbrio:

$$F = -kx \qquad \text{Força restauradora} \qquad (7.57)$$

Um exemplo é uma partícula ligada a um suporte rígido através de uma mola. A constante de proporcionalidade k é chamada de **constante de força** da mola; quanto mais rígida for a mola, maior a constante da mola. O sinal negativo em F significa que a direção da força é oposta à do deslocamento (Fig. 7.34).

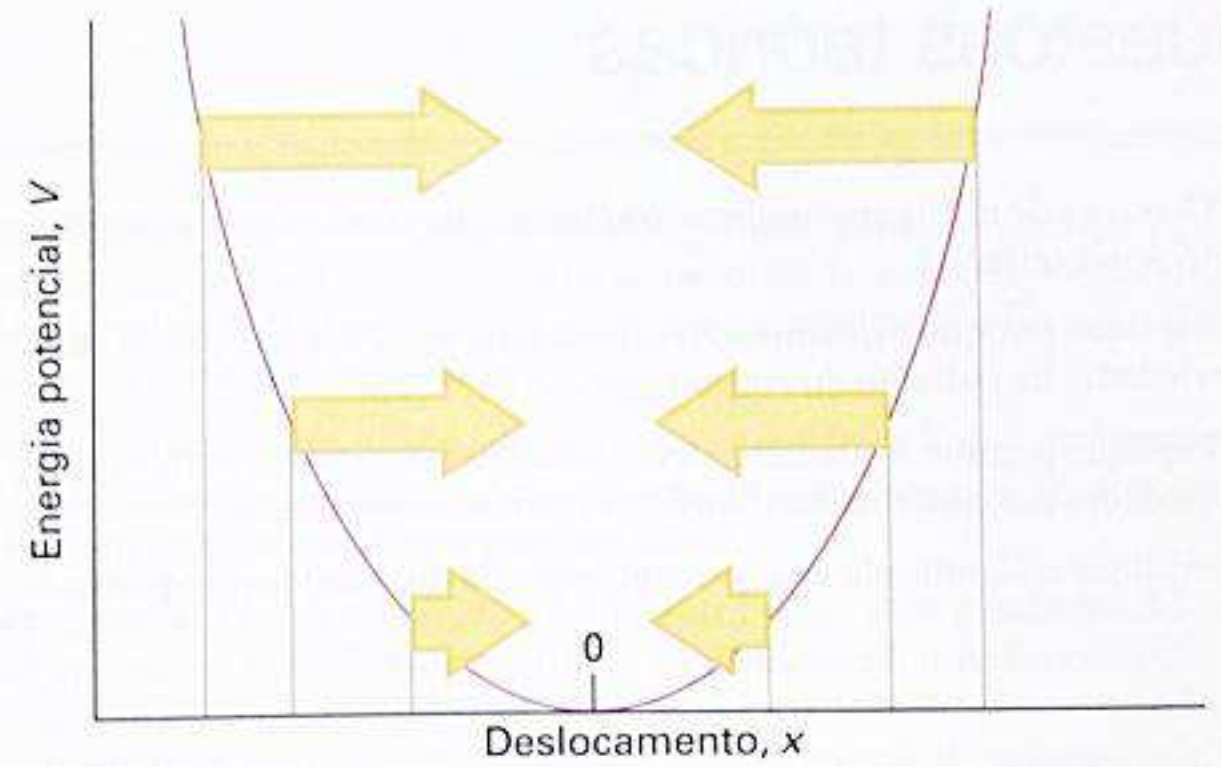



Fig. 7.34 Força que atua numa partícula que faz um movimento harmônico. A força é dirigida para o deslocamento zero e é proporcional ao deslocamento. A energia potencial correspondente é parabólica (proporcional a x^2).

O movimento de uma partícula que tem um movimento harmônico é determinado substituindo-se a expressão para a força, Eq. 7.57, na equação de Newton, Eq. 7.51b. A equação resultante é

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -kx$$

Uma solução é

$$x(t) = A\,\text{sen}\,\omega t \qquad p(t) = m\omega A\cos\omega t \qquad \omega = (k/m)^{1/2} \qquad (7.58)$$

Estas soluções mostram que a posição da partícula varia **harmonicamente** (isto é, como sen ωt) com uma frequência $\nu = \omega/2\pi$. Elas também mostram que a partícula é estacionária ($p = 0$) quando o deslocamento, x, tem seu valor máximo, A, que é chamado de **amplitude** do movimento.

A energia total de um oscilador harmônico clássico é proporcional ao quadrado da amplitude de seu movimento. Para confirmar este comentário observamos que a energia cinética é

$$E_c = \frac{p^2}{2m} = \frac{(m\omega A\cos\omega t)^2}{2m} = \tfrac{1}{2}m\omega^2A^2\cos^2\omega t \qquad (7.59)$$

Então, como $\omega = (k/m)^{1/2}$, esta expressão pode ser escrita como

$$E_c = \tfrac{1}{2}kA^2\cos^2\omega t \qquad (7.60)$$

A força no oscilador é $F = -kx$, e assim segue, da relação $F = -dV/dx$, que a energia potencial de um oscilador harmônico é

$$V = \tfrac{1}{2}kx^2 = \tfrac{1}{2}kA^2\,\text{sen}^2\omega t \qquad (7.61)$$

A energia total é então

$$E = \tfrac{1}{2}kA^2\cos^2\omega t + \tfrac{1}{2}kA^2\,\text{sen}^2\omega t = \tfrac{1}{2}kA^2 \qquad (7.62)$$

(Usamos $\cos^2\omega t + \text{sen}^2\omega t = 1$.) Isto é, a energia do oscilador é constante e, para uma determinada constante da mola, é determinada por seu deslocamento máximo. Segue-se que a energia de uma partícula oscilando pode aumentar, de um valor qualquer através do estiramento da mola, até uma amplitude desejada qualquer A. Observe que a frequência do movimento depende somente das propriedades inerentes do oscilador (representadas por k e m) e é independente da energia; a amplitude fixa o valor da energia, através de $E = \frac{1}{2}kA^2$, e é independente da frequência. Em outras palavras, a partícula oscilará com a mesma frequência, independente da amplitude de seu movimento.

Questões teóricas

7.1 Descreva de forma resumida as evidências que conduziram ao surgimento da mecânica quântica.

7.2 Explique por que a quantização introduzida por Planck explicou as propriedades da radiação do corpo negro.

7.3 Explique por que a quantização introduzida por Einstein pode explicar as propriedades das capacidades caloríficas a baixas temperaturas.

7.4 Explique o significado e as consequências da dualidade onda-partícula.

7.5 Descreva como uma função de onda determina as propriedades dinâmicas de um sistema e como estas propriedades podem ser previstas.

7.6 Explique a relação de incerteza entre a posição e o momento linear em termos da forma da função de onda.

7.7 Sugira como a forma geral de uma função de onda pode ser prevista sem resolver a equação de Schrödinger explicitamente.

Exercícios

7.1(a) Calcule a velocidade de um elétron para que ele tenha um comprimento de onda de 3,0 cm.

7.1(b) Calcule a velocidade de um próton para que ele tenha um comprimento de onda de 3,0 cm.

7.2(a) A constante de estrutura fina, α, tem um papel especial na teoria da estrutura da matéria. O seu valor aproximado é 1/137. Qual o comprimento de onda de um elétron com a velocidade αc, sendo c a velocidade da luz?

7.2(b) Calcule o momento linear de um fóton de comprimento de onda igual a 350 nm. A que velocidade a molécula de hidrogênio precisa se deslocar para ter o mesmo momento linear?

7.3(a) A velocidade de um próton é 0,45 Mm s^{-1}. Se a incerteza no seu momento for reduzida a 0,0100%, que incerteza se pode tolerar na sua posição?

7.3(b) A velocidade de um elétron é 995 km s^{-1}. Se a incerteza no seu momento for reduzida a 0,0010%, que incerteza se pode tolerar na sua posição?

7.4(a) Calcule a energia por fóton e a energia por mol de fótons de uma radiação com o comprimento de onda de (a) 600 nm (vermelho), (b) 550 nm (amarelo) e (c) 400 nm (azul).

7.4(b) Calcule a energia por fóton e a energia por mol de fótons de uma radiação com o comprimento de onda de (a) 200 nm (ultravioleta), (b) 150 pm (raios X) e (c) 1,00 cm (micro-onda).

7.5(a) Calcule a velocidade que um átomo de H alcança quando é acelerado, a partir do repouso, pela absorção de cada um dos fótons mencionados no Exercício 7.4a.

7.5(b) Calcule a velocidade que um átomo de ^{4}He (massa 4,0026 m_u) alcança quando é acelerado, a partir do repouso, pela absorção de cada um dos fótons mencionados no Exercício 7.4b.

7.6(a) Uma larva luminífora, de 5,0 g, emite luz vermelha (650 nm) com uma potência de 0,10 W, toda dirigida para trás. A que velocidade a larva será acelerada, em 10 anos, se a emissão ocorrer (na hipótese de se manter a vida) no espaço sideral?

7.6(b) Uma sonda espacial acionada a fótons, com massa de 10,0 kg, emite radiação com o comprimento de onda de 225 nm e potência de 1,50 kW. A emissão é inteiramente dirigida para trás. A que velocidade será a sonda acelerada, depois de 10 anos, no espaço sideral?

7.7(a) Uma lâmpada de sódio emite radiação amarela (550 nm). Quantos fótons emite por segundo se a sua potência for de (a) 1,0 W e (b) 100 W?

7.7(b) Um *laser* para leitura de CD emite luz vermelha de comprimento de onda de 700 nm. Quantos fótons são emitidos por segundo se a sua potência for de (a) 0,10 W e (b) 1,0 W?

7.8(a) A função trabalho do césio metálico é 2,14 eV. Calcule a energia cinética e a velocidade dos elétrons emitidos pela ação de luz com o comprimento de onda de (a) 700 nm e (b) 300 nm.

7.8(b) A função trabalho do rubídio metálico é 2,09 eV. Calcule a energia cinética e a velocidade dos elétrons emitidos pela ação de luz com o comprimento de onda de (a) 650 nm e (b) 195 nm.

7.9(a) Calcule o valor do *quantum* de energia envolvido na excitação de (a) uma oscilação eletrônica de período 1,0 fs, (b) uma vibração molecular de período 10 fs, (c) um pêndulo de período 1,0 s. Dê os resultados em joules e em quilojoules por mol.

7.9(b) Calcule o valor do *quantum* de energia envolvido na excitação de (a) uma oscilação eletrônica de período 2,50 fs, (b) uma vibração molecular de período 2,21 fs, (c) um balancim de relógio com período de 1,0 ms. Dê os resultados em joules e em quilojoules por mol.

7.10(a) Calcule o comprimento de onda de de Broglie de (a) uma massa de 1,0 g deslocando-se a 1,0 cm s^{-1}, (b) uma massa de 1,0 g deslocando-se a 100 km s^{-1}, (c) um átomo de He com a velocidade de 1000 m s^{-1} (uma velocidade típica na temperatura ambiente).

7.10(b) Calcule o comprimento de onda de de Broglie de um elétron que é acelerado, a partir do repouso, por uma diferença de potencial de (a) 100 V, (b) 1,0 kV, (c) 100 kV.

7.11(a) Uma função de onda não normalizada para um átomo leve girando em torno de um átomo pesado ao qual está ligado é $\psi(\phi) = e^{i\phi}$, com $0 \leq \phi \leq 2\pi$. Normalize essa função de onda.

7.11(b) Uma função de onda não normalizada para um elétron em um nanotubo de carbono de comprimento L é sen $(2\pi x/L)$. Normalize essa função de onda.

7.12(a) Para o sistema descrito no Exercício 7.11a, qual é a probabilidade de encontrar o átomo leve no elemento de volume dϕ em $\phi = 2\pi$?

7.12(b) Para o sistema descrito no Exercício 7.11b, qual é a probabilidade de encontrar o elétron no intervalo dx em $x = L/2$?

7.13(a) Para o sistema descrito no Exercício 7.11a, qual é a probabilidade de encontrar o átomo leve entre $\phi = \pi/2$ e $\phi = 3\pi/2$?

7.13(b) Para o sistema descrito no Exercício 7.11b, qual é a probabilidade de encontrar o elétron entre $x = L/4$ e $L/2$?

7.14(a) Confirme se o operador $\hat{l}_z = (\hbar/i)d/d\phi$, em que ϕ é um ângulo, é hermitiano.

7.14(b) Mostre que as combinações lineares $\hat{A} + i\hat{B}$ e $\hat{A} - i\hat{B}$ não são hermitianas se os operadores $\hat{A}$ e $\hat{B}$ são operadores hermitianos.

7.15(a) Calcule a incerteza mínima na velocidade de uma bola com 500 g, que está a uma distância de no mínimo 1,0 μm de um certo ponto. Qual a incerteza mínima na posição de um projétil de 5,0 g cuja velocidade está entre 350,00001 m s^{-1} e 350,00000 m s^{-1}?

7.15(b) Um elétron está confinado numa região linear do espaço que tem o comprimento da mesma ordem que o diâmetro de um átomo (cerca de 100 pm). Calcule as incertezas mínimas na posição e na velocidade.

7.16(a) Em uma experiência com fotoelétrons excitados por raios X, observa-se que um fóton de 150 pm provoca a emissão de um elétron de camada interna de um átomo, que é ejetado com a velocidade de 21,4 Mm s^{-1}. Calcule a energia de ligação do elétron.

7.16(b) Em uma experiência com fotoelétrons excitados por raios X, observa-se que um fóton de 121 pm provoca a emissão de um elétron de camada interna de um átomo, que é ejetado com a velocidade de 56,9 Mm s^{-1}. Calcule a energia de ligação do elétron.

7.17(a) Determine os comutadores dos operadores (a) d/dx e $1/x$, (b) d/dx e x^2.

7.17(b) Determine os comutadores dos operadores a e $a^{\dagger}$, em que $a = (\hat{x} + \hat{p})2^{1/2}$ e $a^{\dagger} = (\hat{x} - \hat{p})2^{1/2}$.

Problemas*

Problemas numéricos

7.1 A distribuição de Planck dá a energia em função do intervalo de comprimento de onda $d\lambda$, nas vizinhanças do comprimento de onda λ. Calcule a densidade de energia no intervalo que vai de 650 nm a 655 nm no interior de uma cavidade, cujo volume é de 100 cm³, quando a temperatura é (a) 25°C e (b) 3000°C.

7.2 Para um corpo negro, a temperatura e o comprimento de onda do máximo de emissão, $\lambda_{máx}$, estão relacionados pela lei de Wien, $\lambda_{máx}T = \frac{1}{5}c_2$, em que $c_2 = hc/k$ (veja o Problema 7.12). Valores de $\lambda_{máx}$ foram determinados através de pequenino orifício nas paredes de uma cavidade eletricamente aquecida em diversas temperaturas, e os resultados são vistos na tabela a seguir. Determine um valor para a constante de Planck.

θ/°C	1000	1500	2000	2500	3000	3500
$\lambda_{máx}$/nm	2181	1600	1240	1035	878	763

7.3 A frequência de Einstein se exprime, muitas vezes, como uma temperatura, a temperatura Einstein θ_E, em que $\theta_E = h\nu/k$. Mostre que θ_E tem as dimensões de temperatura. Dê o critério quantitativo da forma da equação de Einstein em temperatura elevada, aproveitando a temperatura Einstein na formulação. Estime θ_E (a) para o diamante, que tem ν = 46,5 THz, e (b) para o cobre, com ν = 7,15 THz. Que fração do valor da lei de Dulong e Petit tem a capacidade calorífica de cada substância mencionada, a 25°C?

7.4 A função de onda no estado fundamental de uma partícula confinada numa caixa unidimensional de comprimento L é

$$\psi = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \mathrm{sen}\left(\frac{\pi x}{L}\right)$$

Imagine que a caixa tenha 10,0 nm de comprimento. Calcule a probabilidade de a partícula estar entre (a) x = 4,95 nm e 5,05 nm, (b) x = 1,95 nm e 2,05 nm, (c) x = 9,90 nm e 10,00 nm, (d) na metade direita da caixa e (e) no terço central da caixa.

7.5 A função de onda do átomo de hidrogênio no estado fundamental é

$$\psi = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-r/a_0}$$

em que a_0 = 53 pm (o raio de Bohr). (a) Calcule a probabilidade de o elétron estar no interior de pequena esfera, com raio de 1,0 pm e centro no núcleo. (b) Imagine agora que a esfera mencionada esteja com o centro num ponto $r = a_0$. Qual a probabilidade de o elétron estar no seu interior?

7.6 Átomos em uma ligação química vibram em torno do comprimento de ligação no equilíbrio. Um átomo que sofre um movimento vibracional é descrito pela função de onda $\psi(x) = Ne^{-x^2/2a^2}$, onde a é uma constante e $-\infty < x < \infty$. (a) Normalize esta função de onda. (b) Calcule a probabilidade de encontrar a partícula no intervalo $-a \leq x \leq a$. *Sugestão:* A integral encontrada na parte (b) é a função erro. Ela é definida e tabulada em M. Abramowitz e I.A. Stegun, *Handbook of mathematical functions*, Dover (1965), e se encontra na maioria dos pacotes matemáticos.

7.7 Suponha que o estado do átomo em vibração no Problema 7.6 é descrito pela função de onda $\psi(x) = Nxe^{-x^2/2a^2}$. Qual é a posição mais provável da partícula?

7.8 As funções de onda normalizadas para uma partícula confinada a se mover em um círculo são: $\psi(\phi) = (1/2\pi)^{1/2}e^{-im\phi}$, em que $m = 0, \pm1, \pm2, \pm3, \ldots$ e $0 \leq \phi \leq 2\pi$. Determine $\langle\phi\rangle$.

7.9 Uma partícula está num estado descrito pela função de onda $\psi(x) = (2a/\pi)^{1/4}e^{-ax^2}$, em que a é uma constante e $-\infty \leq x \leq \infty$. Verifique se o valor do produto $\Delta p\Delta x$ é consistente com o que é previsto pelo princípio da incerteza.

7.10 Uma partícula está num estado descrito pela função de onda $\psi(x) = (2a)^{1/2}e^{-ax}$, em que a é uma constante e $0 \leq x \leq \infty$. Determine o valor esperado do comutador dos operadores da posição e do momento linear.

Problemas teóricos

7.11 Demonstre que a distribuição de Planck se reduz à lei de Rayleigh-Jeans nos comprimentos de onda longos.

7.12 Deduza a *lei de Wien*, considerando $\lambda_{máx}T$ uma constante, em que $\lambda_{máx}$ é o comprimento de onda correspondente ao máximo da distribuição de Planck na temperatura T. Deduza uma expressão para a constante como um múltiplo da segunda constante da radiação $c_2 = hc/k$.

7.13 Use a distribuição de Planck para deduzir se a *lei de Stefan-Boltzmann*, ou seja, a densidade de energia total da radiação do corpo negro, é proporcional a T^4. Encontre a constante de proporcionalidade.

7.14‡ Antes de Planck ter obtido a lei da distribuição para a radiação de um corpo negro, Wien havia encontrado empiricamente uma função de distribuição que reproduzia razoavelmente, mas não exatamente, os resultados experimentais. A distribuição encontrada por Wien pode ser expressa por $\rho = (a/\lambda^5)e^{-b/\lambda kT}$. Esta fórmula mostra, em comprimentos de onda grandes, pequenos desvios em relação à distribuição de Planck. (a) Ajuste a fórmula empírica de Wien à distribuição de Planck, para comprimentos de onda pequenos, e determine as constantes a e b. (b) Demonstre que a fórmula de Wien é consistente com a lei do deslocamento de Wien (Problema 7.12) e com a lei de Stefan-Boltzmann (Problema 7.13).

7.15 Normalize as seguintes funções de onda: (a) sen($n\pi x/L$) no intervalo $0 \leq x \leq L$, em que $n = 1, 2, 3, \ldots$; (b) uma constante no intervalo $-L \leq x \leq L$; (c) $e^{-r/a}$ no espaço tridimensional; (d) $Xe^{-r/2a}$ no espaço tridimensional. *Sugestão:* O elemento de volume em coordenadas esféricas é $d\tau = r^2dr\,\mathrm{sen}\,\theta\, d\theta\, d\phi$, com $0 \leq r < \infty$, $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \phi \leq 2\pi$. Use a integral do Exemplo 7.4.

7.16 (a) Duas funções de onda (não normalizadas) de estados excitados do átomo de H são

$$\text{(i) } \psi = \left(2 - \frac{r}{a_0}\right)e^{-r/a_0} \qquad \text{(ii) } \psi = r\,\mathrm{sen}\,\theta\cos\phi\, e^{-r/2a_0}$$

Normalize as duas funções. (b) Confirme se estas duas funções são ortogonais.

7.17 Identifique quais, entre as funções seguintes, são autofunções do operador d/dx: (a) e^{ikx}, (b) cos kx, (c) k, (d) kx, (e) e^{-ax}. Nos casos apropriados, dê o autovalor correspondente.

7.18 Determine quais, entre as seguintes funções, são autofunções do operador inversão i (operador que transforma $x \rightarrow -x$): (a) $x^3 - kx$, (b) cos kx, (c) $x^2 + 3x - 1$. Quando for apropriado, determine o correspondente autovalor de i.

7.19 Quais, entre as funções do Problema 7.17, são (a) também autofunções do operador d²/dx^2 e (b) exclusivamente autofunções de d²/dx^2? Dê os autovalores quando for apropriado.

7.20 Construa os operadores quanto-mecânicos para os seguintes observáveis: (a) energia cinética em uma e três dimensões, (b) o inverso da separação, 1/x, (c) o momento de dipolo elétrico unidimensional, (d) os desvios médios quadráticos unidimensionais da posição e do momento de uma partícula em relação aos valores médios.

7.21 Escreva a equação de Schrödinger independente do tempo para (a) um elétron se movendo em uma dimensão em torno de um núcleo estacionário e sujeito a um potencial coulombiano, (b) uma partícula livre, (c) uma partícula sujeita a uma força constante e uniforme.

7.22 Uma partícula está num estado descrito pela função de onda $\psi = (\cos\chi)e^{ikx} + (\mathrm{sen}\,\chi)e^{-ikx}$, na qual χ (chi) é um parâmetro. Qual é a probabilidade de a partícula ter o momento linear (a) $+k\hbar$, (b) $-k\hbar$? Que forma teria a função de onda, se fosse 90% certo o momento linear de a partícula ser igual a $+k\hbar$?

7.23 Estime a energia cinética da partícula com a função de onda dada no Problema 7.22.

7.24 Calcule o momento linear médio de uma partícula descrita pelas seguintes funções de onda: (a) e^{ikx}, (b) cos kx, (c) e^{-ax^2}. Em cada função, x varia de $-\infty$ a $+\infty$.

7.25 Estime os valores esperados de r e de r^2 no átomo de hidrogênio com as funções de onda dadas no Problema 7.16.

7.26 Calcule (a) a energia potencial média e (b) a energia cinética média de um elétron no estado fundamental de um átomo hidrogenoide.

7.27 Use um software matemático para construir a superposição de funções cosseno e determine a probabilidade de ser observado um certo momento linear. Para fazer o gráfico da superposição, localize $x = 0$ no centro da tela e calcule a superposição nesta região. Calcule a localização média quadrática do pacote de onda, isto é, de $\langle x^2\rangle^{1/2}$.

---

* Os problemas assinalados com o símbolo ‡ foram propostos por Charles Trapp, Carmen Giunta e Marshall Cady.

7.28 Mostre que o valor esperado de um operador, que pode ser escrito como o quadrado de um operador hermitiano, é positivo.

7.29 (a) Sabendo-se que qualquer operador que representa um observável deve satisfazer à relação de comutação dada pela Eq. 7.41, como deve ser o operador posição se o momento linear paralelo ao eixo dos x for representado pelo operador multiplicar por x? Estas escolhas diferentes são "representações" válidas em mecânica quântica. (b) Tendo identificado o operador $\hat{x}$ nesta representação, como é o operador para $1/x$? *Sugestão*: Pense em $1/x$ como x^{-1}.

Aplicações à: biologia, ciências ambientais e astrofísica

7.30‡ A temperatura aproximada da superfície do Sol é 5800 K. Admitindo que a vista humana desenvolveu maior sensibilidade à luz no comprimento de onda correspondente ao máximo da distribuição de energia radiante do Sol, determine a cor da luz em que a sensibilidade da vista humana é maior.

7.31 Vimos, no *Impacto I7.1*, que os microscópios eletrônicos podem fornecer imagens com resolução centenas de vezes maior que as obtidas em microscópios ópticos, devido ao pequeno comprimento de onda do feixe de elétrons. Para elétrons que se movem a velocidades próximas de c, a expressão para o comprimento de onda de de Broglie (Eq. 7.16) precisa ser corrigida para levar em conta efeitos relativísticos:

$$\lambda=\frac{h}{\left\{2m_e e\Delta\phi\left(1+\frac{e\Delta\phi}{2m_e c^2}\right)\right\}^{1/2}}$$

em que c é a velocidade da luz no vácuo e $\Delta\phi$ a diferença de potencial através da qual os elétrons são acelerados. (a) Use a expressão acima para calcular o comprimento de onda de de Broglie de elétrons acelerados por uma diferença de potencial de 50 kV. (b) A correção relativística é importante?

7.32‡ A radiação do Sol atinge o topo da atmosfera terrestre à taxa de 343 W m^{-2}. Cerca de 30% desta energia é refletida diretamente de volta para o espaço pela Terra ou pela atmosfera. O sistema Terra-atmosfera absorve o restante da energia e o irradia de volta, como se fosse a radiação de um corpo negro. Qual a temperatura média da Terra considerada como um corpo negro? Que comprimento de onda corresponde ao máximo da irradiação da Terra? *Sugestão*: Use a lei de Wien, Problema 7.12.

7.33‡ Uma estrela muito pequena e fria demais para brilhar foi descoberta por S. Kulkarni, K. Matthews, B.R. Oppenheimer e T. Kakajima [*Science* **270**, 1478 (1995)]. O espectro do corpo sideral exibe indícios da presença de metano que, de acordo com os autores mencionados, não estaria em temperatura muito mais elevada do que 1000 K. A massa da estrela, determinada pelo seu efeito gravitacional sobre uma estrela que a acompanha, é, aproximadamente, 20 vezes a massa de Júpiter. Com esta massa, é muito pouco provável que o corpo seja um planeta. O mais provável é que seja uma estrela anã, castanha, a mais fria que já se observou. (a) Com base em dados termodinâmicos, verifique a estabilidade do metano em temperaturas mais elevadas do que 1000 K. (b) Qual o $\lambda_{máx}$ dessa estrela? (c) Qual é a densidade de energia da estrela em relação à do Sol (6000 K)? (d) Determine se a estrela terá brilho ou não, estime a fração da densidade de energia da estrela na região visível do espectro.

7.34 Considere que a função de onda de um elétron em um nanotubo de carbono é uma combinação linear das funções cos (nx). Use um software matemático para construir a superposição de funções cosseno e determine a probabilidade de ser observado um certo momento linear. Para fazer o gráfico da superposição (que deve ser feito), estabeleça $x = 0$ no centro da tela e calcule a superposição nesta região. Calcule a localização média quadrática do pacote de onda, isto é, de $\langle x^2\rangle^{1/2}$.

REVISÃO DE MATEMÁTICA 3

Números complexos

Descrevemos aqui as propriedades gerais de números e funções complexos, que são construções matemáticas frequentemente encontradas na mecânica quântica.

RM3.1 Definições

Números complexos apresentam a forma geral

$$z=x+iy \qquad \text{Forma geral de um número complexo} \qquad \text{(RM3.1)}$$

em que $i = (-1)^{1/2}$. Os números reais x e y são, respectivamente, as partes real e imaginária de z, simbolizadas por Re(z) e Im(z). Quando $y = 0$, $z = x$ é um número real; quando $x = 0$, $z = iy$ é um número imaginário puro. Dois números complexos $z_1 = x_1 + iy_1$ e $z_2 = x_2 + iy_2$ são iguais quando $x_1 = x_2$ e $y_1 = y_2$. Embora a forma geral da parte imaginária de um número complexo seja escrita como iy, um valor numérico específico é escrito tipicamente na ordem reversa; como, por exemplo, 3i.

O **complexo conjugado** de z, simbolizado por z^*, é formado pela substituição de i por −i:

$$z^*=x-iy \qquad \text{Definição do complexo conjugado} \qquad \text{(RM3.2)}$$

O produto de z^* e z é simbolizado por $|z|^2$, sendo chamado de **módulo ao quadrado** de z. Das Eqs. MB3.1 e MB3.2,

$$|z|^2=(x+iy)(x-iy)=x^2+y^2 \qquad \text{Quadrado do módulo} \qquad \text{(RM3.3)}$$

uma vez que $i^2 = -1$. O módulo ao quadrado é um número real. O **valor absoluto** ou **módulo** é simbolizado por $|z|$, e é dado por:

$$|z|=(z^*z)^{1/2}=(x^2+y^2)^{1/2} \qquad \text{Valor absoluto do módulo} \qquad \text{(RM3.4)}$$

Uma vez que $zz^* = |z|^2$, segue que $z \times (z^*/|z|^2) = 1$, do qual podemos identificar o inverso (multiplicativo) de z (que existe para todos os números complexos diferentes de zero):

$$z^{-1}=\frac{z^*}{|z|^2} \qquad \text{Inverso de um número complexo} \qquad \text{(RM3.5)}$$

• **Uma breve ilustração**

Considere o número complexo $z = 8 - 3i$. O quadrado de seu módulo é

$$|z|^2=z^*z=(8-3i)^*(8-3i)=(8+3i)(8-3i)=64+9=73$$

O módulo é, consequentemente, $|z| = 73^{1/2}$. Da Eq. MB3.5, o inverso de z é

$$z^{-1}=\frac{8+3i}{73}=\frac{8}{73}+\frac{3}{73}i \bullet$$

RM3.2 Representação polar

O número complexo $z = x + iy$ pode ser representado como um ponto em um plano, o **plano complexo**, com Re(z) ao longo do eixo x e Im(z) ao longo do eixo y (Fig. MB3.1). Se, conforme mostrado na figura, r e ϕ simbolizarem as coordenadas polares do ponto, então uma vez que $x = r\cos\phi$ e $y = r\,\text{sen}\,\phi$, podemos expressar o número complexo na **forma polar** como

$$z=r(\cos\phi+i\,\text{sen}\,\phi) \qquad \text{Forma polar de um número complexo} \qquad \text{(RM3.6)}$$

O ângulo ϕ, chamado de **argumento** de z, é o ângulo que z faz com o eixo x. Como $y/x = \text{tg}\,\phi$, segue-se que a forma polar pode ser construída a partir de

$$r = (x^2 + y^2)^{1/2} = |z| \qquad \phi = \arctan\frac{y}{x} \qquad \text{(RM3.7a)}$$

Para converter da forma polar para a forma cartesiana, use

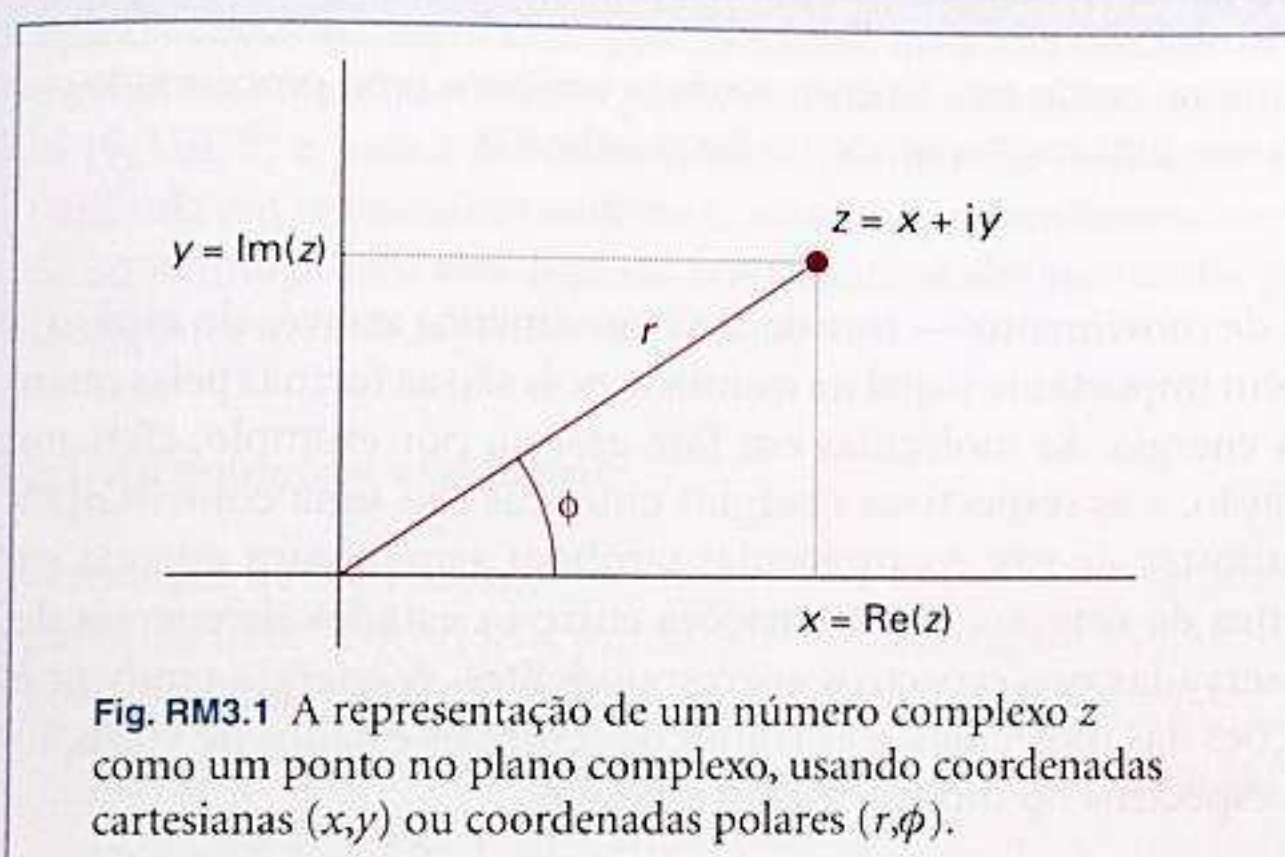
$$x = r\cos\phi \ \text{ e } \ y = r\,\text{sen}\,\phi \text{ formam } z = x + \text{i}y \qquad \text{(RM3.7b)}$$

Uma das relações mais úteis envolvendo números complexos é a **fórmula de Euler**:

$$e^{\text{i}\phi} = \cos\phi + \text{i}\,\text{sen}\,\phi \qquad \text{Fórmula de Euler} \qquad \text{(RM3.8a)}$$

A forma mais simples de provar essa relação é expandir a função exponencial como uma série de potências e juntar os termos reais e imaginários. Segue-se que

$$\cos\phi = \tfrac{1}{2}(e^{\text{i}\phi} + e^{-\text{i}\phi}) \qquad \text{sen}\,\phi = -\tfrac{1}{2}\text{i}(e^{\text{i}\phi} - e^{-\text{i}\phi}) \qquad \text{(RM3.8b)}$$

Fig. RM3.1 A representação de um número complexo z como um ponto no plano complexo, usando coordenadas cartesianas (x,y) ou coordenadas polares (r,ϕ).

A forma polar na Eq. RM3.6 torna-se então

$$z = re^{\text{i}\phi} \qquad \text{(RM3.7)}$$

• **Uma breve ilustração**

Considere o número complexo $z = 8 - 3\text{i}$. Da *breve ilustração* prévia, $r = |z| = 73^{1/2}$. O argumento de z é

$$\phi = \arctan\frac{-3}{8} = -0{,}359 \text{ rad} \quad \text{ou} \quad -20{,}6°$$

A forma polar do número é, portanto,

$$z = 73^{1/2}e^{-0{,}359\text{i}}$$ •

RM3.3 Operações

As seguintes regras se aplicam às operações matemáticas com os números complexos $z_1 = x_1 + \text{i}y_1$ e $z_2 = x_2 + \text{i}y_2$.

1. Adição: $z_1 + z_2 = (x_1 + x_2) + \text{i}(y_1 + y_2)$ (RM3.10a)
2. Subtração: $z_1 - z_2 = (x_1 - x_2) + \text{i}(y_1 - y_2)$ (RM3.10b)
3. Multiplicação: $z_1 z_2 = (x_1 + \text{i}y_1)(x_2 + \text{i}y_2) = (x_1x_2 - y_1y_2) + \text{i}(x_1y_2 + y_1x_2)$ (RM3.10c)
4. Divisão: Interpretamos z_1/z_2 como $z_1z_2^{-1}$ e usamos a Eq. MB3.5 para o inverso:

$$\frac{z_1}{z_2} = z_1z_2^{-1} = \frac{z_1z_2^*}{|z_2|^2} \qquad \text{(RM3.10d)}$$

• **Uma breve ilustração**

Considere os números complexos $z_1 = 6 + 2\text{i}$ e $z_2 = -4 - 3\text{i}$. Então

$$z_1 + z_2 = (6 - 4) + (2 - 3)\text{i} = 2 - \text{i}$$
$$z_1 - z_2 = 10 + 5\text{i}$$
$$z_1z_2 = \{6(-4) - 2(-3)\} + \{6(-3) + 2(-4)\}\text{i} = -18 - 26\text{i}$$
$$\frac{z_1}{z_2} = (6 + 2\text{i})\left(\frac{-4 + 3\text{i}}{25}\right) = -\frac{6}{5} + \frac{2}{5}\text{i}$$ •

A forma polar de um número complexo é comumente usada para realizar operações matemáticas. Por exemplo, o produto de dois números complexos na forma polar é

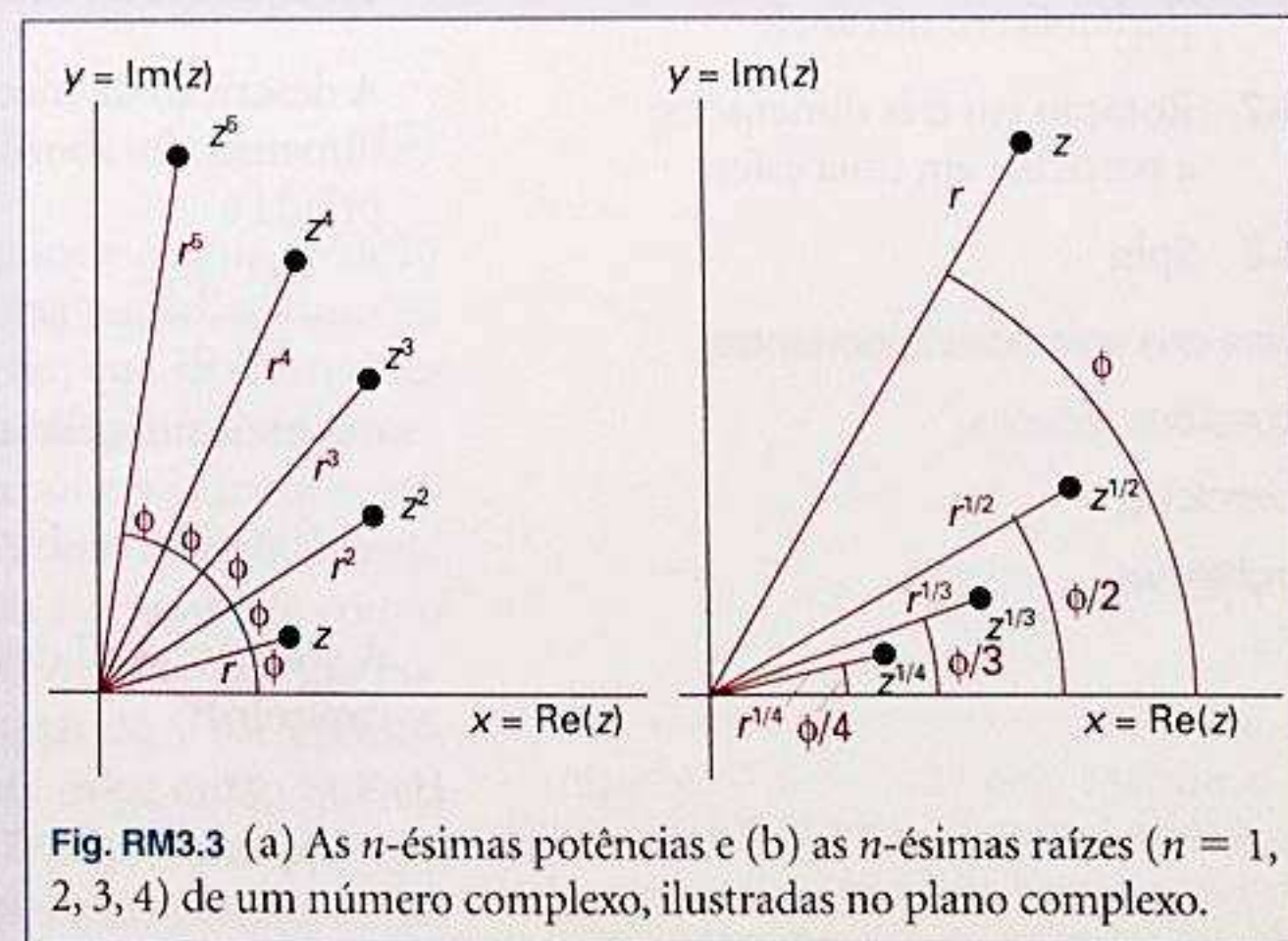
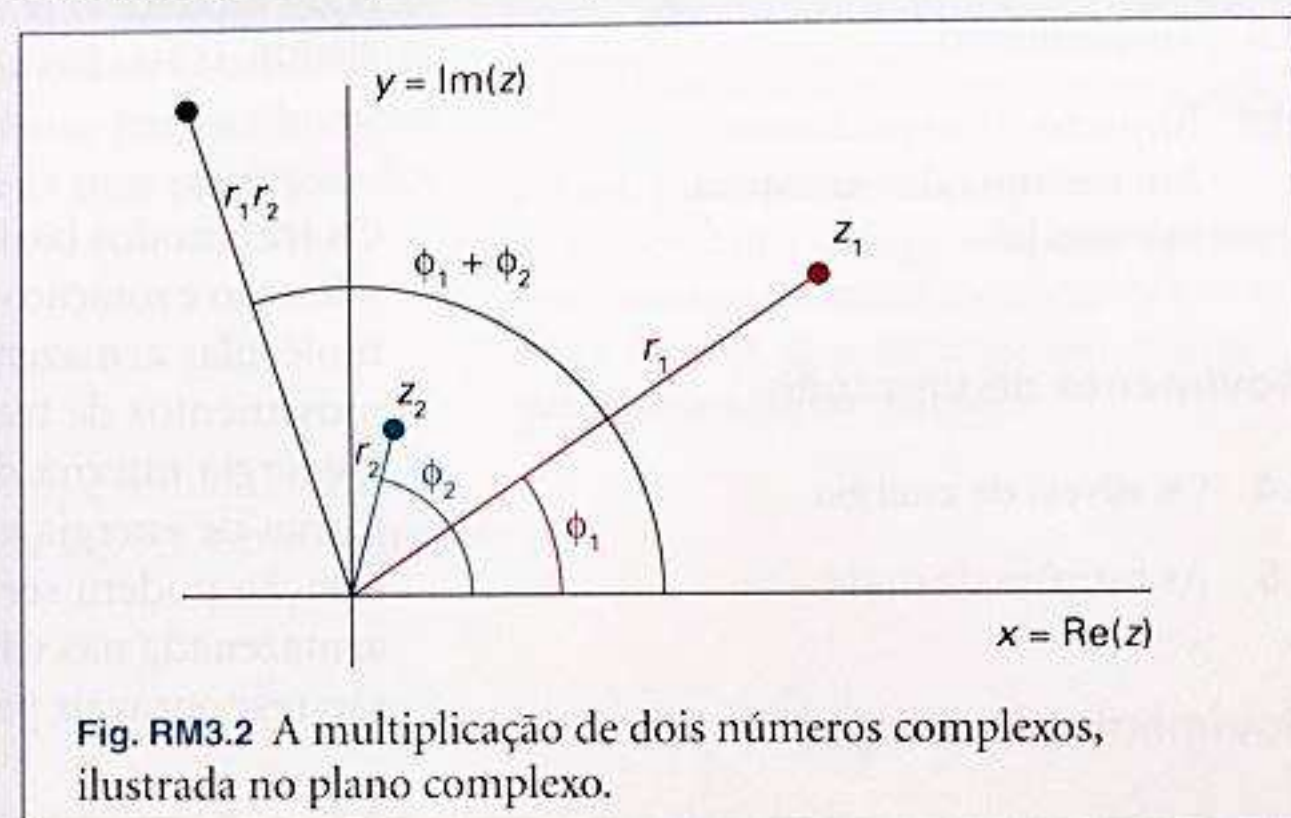
$$z_1z_2 = (r_1e^{\text{i}\phi_1})(r_2e^{\text{i}\phi_2}) = r_1r_2e^{\text{i}(\phi_1+\phi_2)} \qquad \text{(RM3.11)}$$

Essa multiplicação é ilustrada no plano complexo, conforme mostrado na Fig. RM3.2. A n-ésima potência e a n-ésima raiz de um número complexo são

$$z^n = (re^{\text{i}\phi})^n = r^ne^{\text{i}n\phi} \qquad z^{1/n} = (re^{\text{i}\phi})^{1/n} = r^{1/n}e^{\text{i}\phi/n} \qquad \text{(RM3.12)}$$

As ilustrações no plano complexo são mostradas na Fig. RM3.3.

Fig. RM3.2 A multiplicação de dois números complexos, ilustrada no plano complexo.

Fig. RM3.3 (a) As n-ésimas potências e (b) as n-ésimas raízes ($n = 1, 2, 3, 4$) de um número complexo, ilustradas no plano complexo.

• **Uma breve ilustração**

De modo a determinar a quinta raiz de $z = 8 - 3\text{i}$, notamos que, da segunda *breve ilustração*, sua forma polar é

$$z = 73^{1/2}e^{-0{,}359\text{i}} = 8{,}544e^{-0{,}359\text{i}}$$

Por conseguinte, a quinta raiz é

$$z^{1/5} = (8{,}544e^{-0{,}359\text{i}})^{1/5} = 8{,}544^{1/5}e^{-0{,}359\text{i}/5} = 1{,}536e^{-0{,}0718\text{i}}$$

Segue-se que $x = 1{,}536\cos(-0{,}0718) = 1{,}532$ e $y = 1{,}536\,\text{sen}(-0{,}0718) = -0{,}110$ (note que trabalhamos em radianos); logo,

$$(8 - 3\text{i})^{1/5} = 1{,}532 - 0{,}110\text{i}$$ •

8 Teoria Quântica: técnicas e aplicações

Para calcular as propriedades dos sistemas de acordo com a mecânica quântica, precisamos resolver a equação de Schrödinger apropriada. Este capítulo expõe a essência das soluções correspondentes a três tipos básicos de movimento: translação, vibração e rotação. Veremos que somente certas funções de onda, com as suas respectivas energias, são aceitáveis. Assim, a quantização da energia aparece como consequência natural da equação e das condições impostas a ela. As soluções exibem muitos aspectos diferentes do comportamento clássico das partículas, especialmente a propriedade de tunelarem através de regiões que, pela física clássica, são impenetráveis, ou seja, onde é proibido encontrar as partículas. Encontraremos também uma propriedade do elétron, o seu spin, que não tem contrapartida na física clássica.

Os três modos básicos de movimento — translação (movimento através do espaço), vibração e rotação — têm importante papel na química, pois são as formas pelas quais moléculas armazenam energia. As moléculas em fase gasosa, por exemplo, efetuam movimentos de translação, e as respectivas energias cinéticas são uma contribuição à energia interna da amostra de gás. As moléculas também armazenam energia na forma de energia cinética de rotação, e as transições entre os estados de energia de rotação podem ser observadas nos espectros correspondentes. A energia também é armazenada nas vibrações das moléculas, e as transições entre os estados de vibração são responsáveis pelos espectros no infravermelho e Raman.

Movimento de translação

A descrição da mecânica quântica para o movimento livre de uma partícula em uma dimensão foi abordada na Seção 7.5. Vimos então que a equação de Schrödinger apropriada é

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}=E\psi \tag{8.1a}$$

ou, mais sucintamente,

$$\hat{H}\psi=E\psi \qquad \hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} \tag{8.1b}$$

A solução geral desta equação é (veja a *Revisão de matemática 4* que se segue a este capítulo)

$$\psi_k=Ae^{ikx}+Be^{-ikx} \qquad E_k=\frac{k^2\hbar^2}{2m} \tag{8.2}$$

Funções de onda e energias de uma partícula livre

Veja que estamos identificando as funções de onda e as energias (isto é, as autofunções e os autovalores de $\hat{H}$) pelo índice k. Podemos verificar que as funções são soluções da equação substituindo ψ_k no lado esquerdo da Eq. 8.1a e mostrando que o resultado da substituição é igual a $E_k\psi_k$. Neste caso, todos os valores de k são aceitáveis, e, portanto, todos os valores da energia são permitidos. Segue-se que a energia de translação de uma partícula livre não é quantizada.

Vimos na Seção 7.5b que uma função de onda com a forma e^{ikx} descreve uma partícula com o momento linear $p_x = +k\hbar$ correspondente a um movimento no sentido dos x positivos (convencionalmente da esquerda para a direita), enquanto a função de onda com a forma e^{-ikx} descreve uma partícula que tem o momento linear com o mesmo módulo que o da partícula anterior, porém deslocando-se para os x negativos (para a esquerda). Dessa forma, a função e^{ikx} é uma autofunção do operador $\hat{p}_x$ com

o autovalor $+k\hbar$, e e^{-ikx} é uma autofunção do mesmo operador com o autovalor $-k\hbar$. Em qualquer dos dois estados, $|\psi|^2$ é independente de x, o que significa que a posição da partícula é inteiramente indeterminada. Esta conclusão é compatível com o princípio da incerteza, pois, se o momento linear for conhecido com exatidão, a posição não pode ser especificada (os operadores $\hat{x}$ e $\hat{p}x$ não comutam; Seção 7.6).

8.1 Partícula em uma caixa

Pontos fundamentais (a) As energias de uma partícula restrita a se mover em uma região finita do espaço são quantizadas. (b) As energias e funções de onda para uma partícula restrita a se mover em uma caixa unidimensional são funções senoidais mutuamente ortogonais com a mesma amplitude, mas com diferentes comprimentos de onda. A energia do ponto zero é a energia mais baixa, irremovível, de uma partícula em uma caixa. O princípio da correspondência estabelece que a mecânica clássica surge da mecânica quântica quando os números quânticos são elevados.

Nesta seção vamos analisar o problema de uma **partícula em uma caixa**, em que uma partícula de massa m está confinada entre duas paredes em $x = 0$ e $x = L$: a energia potencial é zero dentro da caixa e aumenta abruptamente até o infinito nas paredes (Fig. 8.1). Este modelo é uma idealização da energia potencial de uma molécula em fase gasosa que é livre para se mover em um recipiente unidimensional, ou para uma conta presa em um fio. Ele é também a base para o estudo da estrutura eletrônica dos metais (Capítulo 19, Vol. 2) e para o tratamento simplificado das moléculas conjugadas. O modelo da partícula em uma caixa também é usado na termodinâmica estatística para a obtenção da contribuição do movimento translacional das moléculas para as suas propriedades termodinâmicas (Capítulo 16, Vol. 2).

Energia potencial, V

0 x L

Parede Parede

Fig. 8.1 Partícula em uma caixa unidimensional com paredes impenetráveis. A sua energia potencial é nula entre $x = 0$ e $x = L$ e cresce abruptamente até infinito quando ela toca nas paredes.

(a) As soluções aceitáveis

A equação de Schrödinger na região entre as paredes (em que $V = 0$) é semelhante à da partícula livre (Eq. 8.1), de modo que a solução geral tem a forma da Eq. 8.2. Entretanto, podemos usar a relação $e^{\pm ix} = \cos x \pm \mathrm{i}\,\mathrm{sen}\, x$ para escrever

$$\psi_k = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} = A(\cos kx + \mathrm{i}\,\mathrm{sen}\, kx) + B(\cos kx - \mathrm{i}\,\mathrm{sen}\, kx)$$
$$= (A + B)\cos kx + (A - B)\mathrm{i}\,\mathrm{sen}\, kx$$

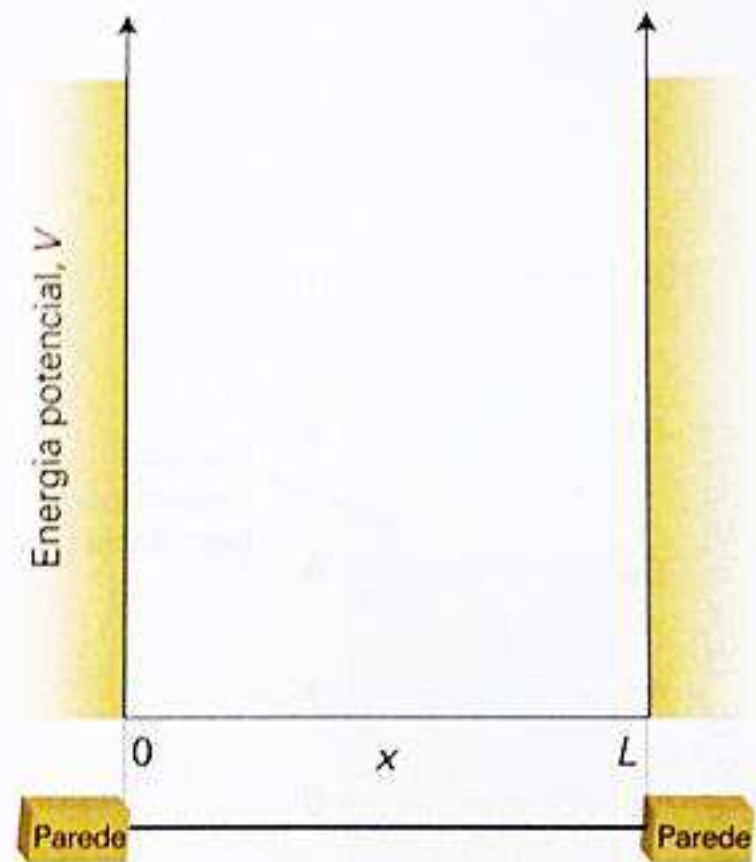
Se todos os fatores numéricos são absorvidos nos coeficientes C e D, então a solução geral fica na forma

$$\psi_k(x) = C\,\mathrm{sen}\, kx + D\cos kx \qquad E_k = \frac{k^2\hbar^2}{2m} \tag{8.3}$$

No caso de uma partícula livre, qualquer valor de E_k corresponde a uma solução aceitável. Entretanto, quando a partícula está confinada numa certa região, as funções de onda aceitáveis devem satisfazer a certas **condições de contorno**, que são restrições impostas à função em certas localizações. Como veremos quando discutirmos a penetração em barreiras de potencial, uma função de onda decresce exponencialmente com a distância dentro de uma barreira, tal como uma parede, e o decréscimo é infinitamente rápido quando a energia potencial é infinita. Este comportamento é consistente com o fato de que é fisicamente impossível a partícula ser encontrada com uma energia potencial infinita. Concluímos que a função de onda deve ser nula quando V for infinito, ou seja, em $x < 0$ e em $x > L$. A continuidade da função de onda exige então que ela seja nula, no interior da caixa, em $x = 0$ e em $x = L$. Ou seja, as condições de contorno são $\psi_k(0) = 0$ e $\psi_k(L) = 0$. Estas condições de contorno implicam a quantização, como mostramos na *Justificativa* a seguir.

Justificativa 8.1 *Os níveis de energia e as funções de onda de uma partícula em uma caixa unidimensional*

Consideremos a parede em $x = 0$. De acordo com a Eq. 8.3, $\psi(0) = D$ (pois sen $0 = 0$ e cos $0 = 1$). Mas, como $\psi(0) = 0$, devemos ter $D = 0$. Então a função de onda deve ter a forma $\psi_k(x) = C\,\mathrm{sen}\, kx$. O valor de ψ na outra parede (em $x = L$) é $\psi_k(L) = C\,\mathrm{sen}\, kL$, que deve também ser zero. Se tivéssemos $C = 0$, a função seria $\psi_k(x) = 0$, para qualquer x, o que é incompatível com a interpretação de Born (a partícula deve estar em algum lugar da caixa). Então, kL deve ser escolhido, de modo que sen $kL = 0$, o que leva a

$$kL = n\pi \qquad n = 1, 2, \ldots$$

O valor $n = 0$ é excluído, pois ele implica que $k = 0$ e $\psi_k(x) = 0$ em todos os pontos (pois sen $0 = 0$), o que não é aceitável. Os valores negativos de n simplesmente trocam o sinal da função sen kL (pois sen $(-x) = -$sen x). As funções de onda são, então,

$$\psi_n(x) = C\,\text{sen}(n\pi x/L) \qquad n = 1, 2, \ldots$$

(Neste momento passamos a identificar as soluções pelo índice n em vez do índice k.) Como $E_k = k^2\hbar^2/2m$ e $k = n\pi/L$, segue-se que a energia da partícula está limitada aos valores $n^2h^2/8mL^2$, com $n = 1, 2, \ldots$.

Concluímos que a energia da partícula em uma caixa unidimensional é quantizada e que esta quantização provém das condições de contorno impostas a ψ para que ela seja uma função de onda aceitável. Esta é uma conclusão geral: *a necessidade de satisfazer às condições de contorno faz com que somente algumas funções de onda sejam aceitáveis e, consequentemente, os observáveis se restrinjam a certos valores discretos.* Até agora vimos somente a quantização da energia; logo veremos que outros observáveis físicos também podem ser quantizados.

Fig. 8.2 Níveis de energia permitidos para uma partícula numa caixa. Observe que os níveis de energia aumentam com n^2, e que a separação entre eles aumenta à medida que o número quântico aumenta.

b) Propriedades das soluções

Vamos completar a dedução das funções de onda determinando a constante de normalização (simbolizada neste caso por C e considerada como real; isto é, não contém $i = \sqrt{(-1)}$). Para isto, vamos calcular o valor de C de modo que a integral de ψ^2 sobre todo o espaço acessível à partícula (isto é, no intervalo de $x = 0$ a $x = L$) seja igual a 1:

$$\int_0^L \psi^2\,dx = C^2 \int_0^L \text{sen}^2\frac{n\pi x}{L}\,dx = C^2 \times \frac{L}{2} = 1, \qquad \text{assim } C = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2}$$

para qualquer n. Portanto, a solução completa do problema é

$$E_n = \frac{n^2h^2}{8mL^2} \qquad n = 1, 2, \ldots \qquad \text{Energias de uma partícula em uma caixa} \tag{8.4a}$$

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \qquad \text{para } 0 \le x \le L \qquad \text{Funções de onda de uma partícula em uma caixa} \tag{8.4b}$$

Exercício proposto 8.1 Mostre as etapas intermediárias para a determinação da constante de normalização C. *Sugestão*: Use a integral-padrão $\int \text{sen}^2 ax\,dx = \frac{1}{2}x - (\frac{1}{4}a)\text{sen}\,2ax$ + constante e o fato de que sen $2m\pi = 0$, com $m = 0, 1, 2, \ldots$

As energias e as funções de onda são identificadas pelo "número quântico" n. Um **número quântico** é um número inteiro (em alguns casos, como veremos, um semi-inteiro) que identifica o estado do sistema. Para uma partícula em uma caixa, há um número infinito de soluções aceitáveis, e o número quântico n identifica cada uma delas (Fig. 8.2). Além de ser um identificador do estado, o número quântico também pode ser usado para calcular a energia correspondente ao estado e escrever a respectiva função de onda explicitamente (no exemplo que estamos vendo, usando a Eq. 8.4).

A Fig. 8.3 mostra algumas funções de onda de uma partícula em uma caixa; todas são funções seno com as mesmas amplitudes, mas diferentes comprimentos de onda. A diminuição do comprimento de onda provoca uma curvatura média mais acentuada da função de onda e, portanto, um aumento da energia cinética da partícula. Observe que o número de nós da função (pontos onde a função de onda passa por um zero) aumenta com o aumento de n, e que a função de onda ψ_n tem $n - 1$ nós. O aumento do número de nós entre as paredes, para uma dada separação, provoca o aumento da curvatura média da função de onda e, portanto, da energia cinética da partícula.

Fig. 8.3 As cinco primeiras funções de onda normalizadas de uma partícula numa caixa. Cada função de onda é uma onda estacionária, e as funções sucessivas têm meia onda a mais que a função precedente e, por isso, têm comprimentos de onda cada vez mais curtos.

InterAtividade Faça o gráfico da densidade de probabilidade para uma partícula numa caixa com $n = 1, 2, \ldots 5$ e $n = 50$. Como esses gráficos ilustram o princípio da correspondência?

O momento linear de uma partícula em uma caixa não é bem definido, pois a função de onda sen kx (como a função cos kx) não é uma autofunção do operador momento linear. No entanto, cada função de onda é uma superposição de autofunções do momento:

$$\psi_n = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \text{sen}\frac{n\pi x}{L} = \frac{1}{2i}\left(\frac{2}{L}\right)^{1/2}(e^{ikx} - e^{-ikx}) \qquad k = \frac{n\pi}{L} \tag{8.5}$$

Um breve comentário

Algumas vezes facilita escrever cos $x = (e^{ix} + e^{-ix})/2$ e sen $x = (e^{ix} - e^{-ix})/2i$.

Vem então que a medida do momento linear dará o valor $+k\hbar$ na metade das medidas e o valor $-k\hbar$ na outra metade. Essa detecção de sentidos opostos do movimento da partícula, cada qual com a mesma probabilidade, é a versão da mecânica quântica para o

movimento clássico da partícula numa caixa. Nesta versão, a partícula vai alternadamente de uma parede até a outra, e num certo intervalo de tempo passa metade do tempo deslocando-se para a direita e a outra metade para a esquerda.

Exercício proposto 8.2 (a)Qual o valor médio do momento linear de uma partícula numa caixa com o número quântico n? (b) Qual o valor médio de p^2? *Sugestão:* Calcule os valores esperados. [(a) $\langle p \rangle = 0$, (b) $\langle p^2 \rangle = n^2h^2/4L^2$]

Como n não pode ser nulo, a menor energia que a partícula pode ter não é zero (como seria permitido pela mecânica clássica, quando a partícula estivesse estacionária), mas sim

$$E_1 = \frac{h^2}{8mL^2} \quad \text{Energia do ponto zero de uma partícula em uma caixa} \quad (8.6)$$

Esta menor energia, irremovível, é a **energia do ponto zero**. A origem física da energia do ponto zero pode ser explicada de duas maneiras. Na primeira, o princípio da incerteza exige que uma partícula tenha uma certa energia cinética se estiver confinada numa região finita do espaço: a posição da partícula não é completamente indefinida, por isso seu momento não pode ser exatamente igual a zero e, portanto, sua energia cinética não pode ser nula. Na segunda, se a função de onda tem que ser nula nas paredes, mas suave, contínua e diferente de zero no interior da caixa, é preciso que ela tenha uma certa curvatura, e a curvatura em uma função de onda corresponde à existência de energia cinética diferente de zero.

A separação entre dois níveis de energia adjacentes, com os números quânticos n e $n + 1$, é

$$E_{n+1} - E_n = \frac{(n+1)^2h^2}{8mL^2} - \frac{n^2h^2}{8mL^2} = (2n+1)\frac{h^2}{8mL^2} \quad (8.7)$$

Esta separação diminui à medida que o comprimento da caixa aumenta e é muito pequena quando a caixa tem dimensões macroscópicas. A separação dos níveis adjacentes é nula quando as paredes da caixa estiverem infinitamente separadas. Os átomos e as moléculas estão livres para se moverem nos recipientes normais existentes nos laboratórios e, portanto, podem ser tratados como se tivessem a energia de translação não quantizada. A energia de translação das partículas completamente livres (isto é, não confinadas por paredes) não é, realmente, quantizada.

Exercício proposto 8.3 Estime a energia típica de uma excitação nuclear calculando a primeira energia de excitação de um próton confinado em uma caixa unidimensional, com o comprimento da ordem de grandeza do diâmetro do núcleo (aproximadamente 1 fm). [0,6 GeV]

A densidade de probabilidade para uma partícula em uma caixa é

$$\psi^2(x) = \frac{2}{L}\,\text{sen}^2\,\frac{n\pi x}{L} \quad (8.8)$$

Esta densidade de probabilidade varia com a posição no interior da caixa. A desuniformidade é pronunciada quando n é pequeno (Fig. 8.4), mas $\psi^2(x)$ fica mais uniforme à medida que n aumenta. A distribuição em números quânticos elevados reflete o resultado clássico de que uma partícula refletindo-se para frente e para trás entre as paredes da caixa passa, em média, tempos iguais nas vizinhanças de qualquer ponto. A correspondência entre os resultados quânticos em números quânticos elevados e os resultados clássicos é uma ilustração do **princípio da correspondência**. Este princípio estabelece que a mecânica clássica surge da mecânica quântica quando os números quânticos são elevados.

Fig. 8.4 (a)As duas primeiras funções de onda, (b) as distribuições de probabilidade correspondentes e (c) uma representação da distribuição de probabilidades por meio do sombreado da figura.

Exemplo 8.1 *Aplicação das soluções da partícula numa caixa*

Qual a probabilidade, P, de localizar o elétron entre $x = 0$ (extremidade esquerda de uma caixa) e $x = 0{,}2$ nm, no seu estado de energia mais baixa, em uma caixa com o comprimento de 1,0 nm?

Método O valor de $\psi^2 dx$ é a probabilidade de encontrar a partícula numa pequena região dx localizada em x. Então, a probabilidade de encontrar o elétron numa região finita é a integral de $\psi^2 dx$ sobre esta região. A função de onda do elétron é dada pela Eq. 8.4b com $n = 1$.

Resposta A probabilidade de encontrar a partícula numa região entre $x = 0$ e $x = l$ é

$$P=\int_0^l \psi_n^2\,dx=\frac{2}{L}\int_0^l \operatorname{sen}^2\frac{n\pi x}{L}\,dx=\frac{l}{L}-\frac{1}{2n\pi}\operatorname{sen}\frac{2\pi nl}{L}$$

Considerando então $n = 1$ e $l = 0{,}2$ nm, obtemos $P = 0{,}05$. O resultado mostra uma chance em 20 de encontrarmos o elétron na região mencionada. Quando n tende a infinito, o termo no seno, que está multiplicado por $1/n$, não faz contribuição para P e o resultado clássico, $P = l/L$, é obtido.

Exercício proposto 8.4 Calcule a probabilidade de que um elétron no estado com $n = 1$ esteja entre $x = 0{,}25L$ e $x = 0{,}75L$, em uma caixa de comprimento L (com $x = 0$ na extremidade esquerda da caixa). [0,82]

8.2 Movimento em duas ou mais dimensões

Pontos fundamentais (a) A técnica da separação de variáveis pode ser usada para resolver a equação de Schrödinger multidimensional. As energias de uma partícula restrita a se mover em duas ou três dimensões são quantizadas. (b) A degenerescência ocorre quando funções de onda diferentes correspondem à mesma energia. Muitos estados de uma partícula em uma caixa quadrada ou cúbica são degenerados.

Fig. 8.5 Caixa retangular bidimensional. A partícula está confinada na superfície plana limitada por paredes impenetráveis. Logo que ela toca as paredes, a sua energia potencial cresce abruptamente até infinito.

Analisemos agora a versão bidimensional da partícula em uma caixa. Neste caso, a partícula está confinada em uma superfície retangular de comprimento L_1 na direção x e L_2 na direção y. A energia potencial é nula em todos os pontos, exceto nas paredes da caixa, nas quais é infinita (Fig. 8.5). A função de onda é agora função de x e de y e a equação de Schrödinger é

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}\right)=E\psi \qquad (8.9)$$

Precisamos então resolver esta equação diferencial parcial, uma equação com mais de uma variável.

(a) Separação de variáveis

Algumas equações de derivadas parciais podem ser resolvidas pela **técnica da separação de variáveis** (veja a *Revisão de matemática 4* que se segue a este capítulo), que divide a equação original em duas ou mais equações diferenciais ordinárias, uma para cada variável. Uma importante aplicação deste procedimento, como veremos, é a separação da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio em equações que descrevem a função de onda radial e a função de onda angular. A técnica é particularmente simples no caso de uma caixa bidimensional, como pode ser visto verificando se uma solução da Eq. 8.9 pode ser encontrada escrevendo-se a função de onda como um produto de funções, uma dependendo somente de x e a outra somente de y:

$$\psi(x,y) = X(x)Y(y)$$

Separação de variáveis

Com esta substituição, mostramos na *Justificativa* a seguir que a Eq. 8.9 separa-se em duas equações diferenciais ordinárias, uma para cada coordenada:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2X}{dx^2}=E_XX \qquad -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2Y}{dy^2}=E_YY \qquad E=E_X+E_Y \qquad (8.10)$$

A grandeza E_X é a energia associada ao movimento da partícula na direção paralela ao eixo dos x, e E_Y tem a mesma interpretação para o eixo dos y. Da mesma forma, $X(x)$ é a função de onda associada com o movimento da partícula paralelo ao eixo dos x e $Y(y)$ é o movimento paralelo ao eixo y.

Justificativa 8.2 *O método da separação de variáveis aplicado à partícula em uma caixa bidimensional*

Seguimos o procedimento descrito na *Revisão de matemática 4* e o aplicamos à Eq. 8.9. A primeira etapa para mostrar a divisão da função de onda em um produto de duas

funções X e Y é observar que, sendo X independente de y e Y independente de x, podemos escrever

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}=\frac{\partial^2 XY}{\partial x^2}=Y\frac{d^2X}{dx^2} \qquad \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}=\frac{\partial^2 XY}{\partial y^2}=X\frac{d^2Y}{dy^2}$$

A Eq. 8.9 fica então

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(Y\frac{d^2X}{dx^2}+X\frac{d^2Y}{dy^2}\right)=EXY$$

Dividindo os dois membros da equação por XY, vem, depois de simples reordenação,

$$\frac{1}{X}\frac{d^2X}{dx^2}+\frac{1}{Y}\frac{d^2Y}{dy^2}=-\frac{2mE}{\hbar^2}$$

O primeiro termo no primeiro membro é independente de y, de modo que, se y variar, somente o segundo termo pode se modificar. Porém, a soma dos dois termos é uma constante dada pelo segundo membro da equação. Então, o segundo termo não pode se alterar, mesmo quando y se altera. Em outras palavras, o segundo termo é uma constante, que podemos escrever como $-2mE_Y/\hbar^2$. Raciocínio semelhante mostra que o primeiro termo também é uma constante quando x se altera. Escrevendo essas duas constantes como $-2mE_X/\hbar^2$ (para manter a forma da equação original), podemos escrever

$$\frac{1}{X}\frac{d^2X}{dx^2}=-\frac{2mE_X}{\hbar^2} \qquad \frac{1}{Y}\frac{d^2Y}{dy^2}=-\frac{2mE_Y}{\hbar^2}$$

Como a soma dos termos à esquerda de cada equação é $-2mE/\hbar^2$, segue que $E_X + E_Y = E$. Essas duas equações podem ser reescritas como duas equações diferenciais ordinárias (isto é, de uma única variável) na Eq. 8.10.

Cada uma das equações diferenciais ordinárias na Eq. 8.10 é semelhante à equação de Schrödinger para a partícula em uma caixa unidimensional. Podemos, portanto, adaptar os resultados da Eq. 8.4 sem fazer cálculos adicionais:

$$X_{n_1}(x)=\left(\frac{2}{L_1}\right)^{1/2}\text{sen}\,\frac{n_1\pi x}{L_1} \qquad Y_{n_2}(y)=\left(\frac{2}{L_2}\right)^{1/2}\text{sen}\,\frac{n_2\pi y}{L_2}$$

Como $\psi = XY$ e $E = E_X + E_Y$, obtemos

Funções de onda e energias de uma partícula em uma caixa bidimensional

$$\psi_{n_1,n_2}(x,y)=\frac{2}{(L_1L_2)^{1/2}}\,\text{sen}\,\frac{n_1\pi x}{L_1}\,\text{sen}\,\frac{n_2\pi y}{L_2} \qquad (8.11a)$$

$$E_{n_1,n_2}=\left(\frac{n_1^2}{L_1^2}+\frac{n_2^2}{L_2^2}\right)\frac{h^2}{8m} \qquad 0\le x\le L_1,\ 0\le y\le L_2$$

com os números quânticos tomando, independentemente um do outro, os valores $n_1 = 1, 2, \ldots$ e $n_2 = 1, 2, \ldots$ Na Fig. 8.6 aparecem gráficos de algumas dessas funções. Elas são a versão bidimensional das funções de onda que vimos na Fig. 8.3. Veja que são necessários dois números quânticos neste problema bidimensional.

Uma partícula numa caixa tridimensional pode ser tratada de maneira semelhante. As funções de onda têm outro fator (agora dependente exclusivamente de z), e a energia

(a) (b) (c) (d)

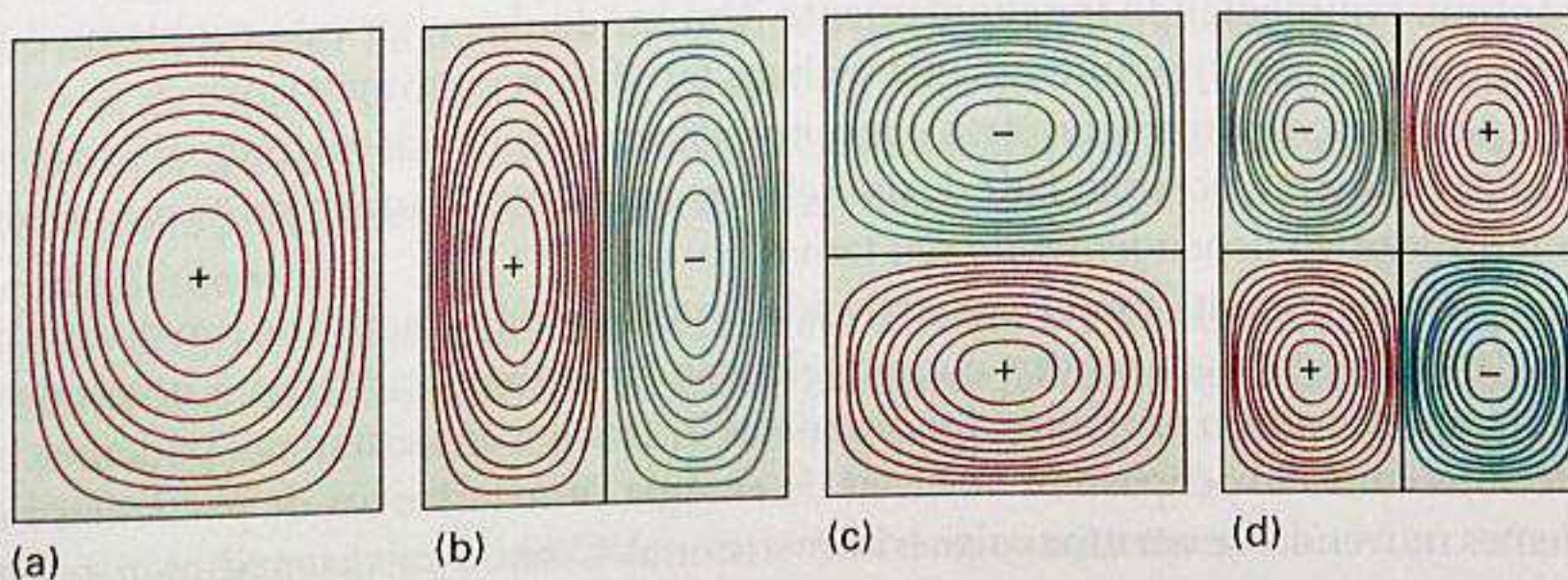



Fig. 8.6 As funções de onda de uma partícula confinada em uma caixa retangular representadas como linhas de contorno de amplitude constante. (a) $n_1 = 1, n_2 = 1$, o estado de menor energia; (b) $n_1 = 1, n_2 = 2$; (c) $n_1 = 2, n_2 = 1$; e (d) $n_1 = 2, n_2 = 2$.

InterAtividade Use um *software* matemático para fazer gráficos tridimensionais das funções mostradas nesta figura. Deduza uma regra para a dependência entre o número de linhas nodais em uma função de onda e os valores de n_1 e n_2.

ganha um termo adicional em n_3^2/L_3^2. A solução da equação de Schrödinger, utilizando-se a técnica de separação de variáveis, leva então a

Funções de onda e energias de uma partícula em uma caixa tridimensional

$$\psi_{n_1,n_2,n_3}(x,y,z) = \left(\frac{8}{L_1L_2L_3}\right)^{1/2} \text{sen}\frac{n_1\pi x}{L_1}\ \text{sen}\frac{n_2\pi y}{L_2}\ \text{sen}\frac{n_3\pi z}{L_3}$$

$$E_{n_1,n_2,n_3} = \left(\frac{n_1^2}{L_1^2}+\frac{n_2^2}{L_2^2}+\frac{n_3^2}{L_3^2}\right)\frac{h^2}{8m} \qquad 0 \le x \le L_1, 0 \le y \le L_2, 0 \le z \le L_3 \tag{8.11b}$$

com os números quânticos assumindo os valores $n_1 = 1, 2, ..., n_2, ...,$ e $n_3 = 1, 2, ...,$ independentemente.

b) Degenerescência

Um aspecto interessante das soluções aparece para uma partícula em uma caixa bidimensional quando a superfície plana é um quadrado, isto é, quando $L_1 = L_2 = L$. Neste caso, a Eq. 8.11a fica

$$\psi_{n_1,n_2}(x,y) = \frac{2}{L}\,\text{sen}\frac{n_1\pi x}{L}\ \text{sen}\frac{n_2\pi y}{L} \qquad E_{n_1,n_2} = (n_1^2+n_2^2)\frac{h^2}{8mL^2} \tag{8.12}$$

Consideremos os casos $n_1 = 1, n_2 = 2$ e $n_1 = 2, n_2 = 1$:

$$\psi_{1,2} = \frac{2}{L}\,\text{sen}\frac{\pi x}{L}\,\text{sen}\frac{2\pi y}{L} \qquad E_{1,2} = \frac{5h^2}{8mL^2}$$

$$\psi_{2,1} = \frac{2}{L}\,\text{sen}\frac{2\pi x}{L}\,\text{sen}\frac{\pi y}{L} \qquad E_{2,1} = \frac{5h^2}{8mL^2}$$

Vemos que, embora as funções de onda sejam diferentes, elas são **degeneradas**, indicando que elas correspondem à mesma energia. Neste caso, em que há duas funções de onda degeneradas, dizemos que o nível de energia $5(h^2/8mL^2)$ é "duplamente degenerado".

A ocorrência de degenerescência está relacionada com a simetria do sistema. A Fig. 8.7 mostra os contornos das duas funções degeneradas, $\psi_{1,2}$ e $\psi_{2,1}$. Como a caixa é quadrada, podemos transformar uma função de onda na outra pela simples rotação do plano de 90°. Esta conversão mediante uma rotação de 90° não será possível quando a caixa não for quadrada, e neste caso $\psi_{1,2}$ e $\psi_{2,1}$ não são degeneradas. Argumentos semelhantes podem ser feitos para a degenerescência dos estados numa caixa cúbica. Veremos muitos outros exemplos de degenerescência nas páginas subsequentes (no átomo de hidrogênio, por exemplo), e todos eles podem ser relacionados a propriedades de simetria do sistema (veja a Seção 11.6).

(a) (b)

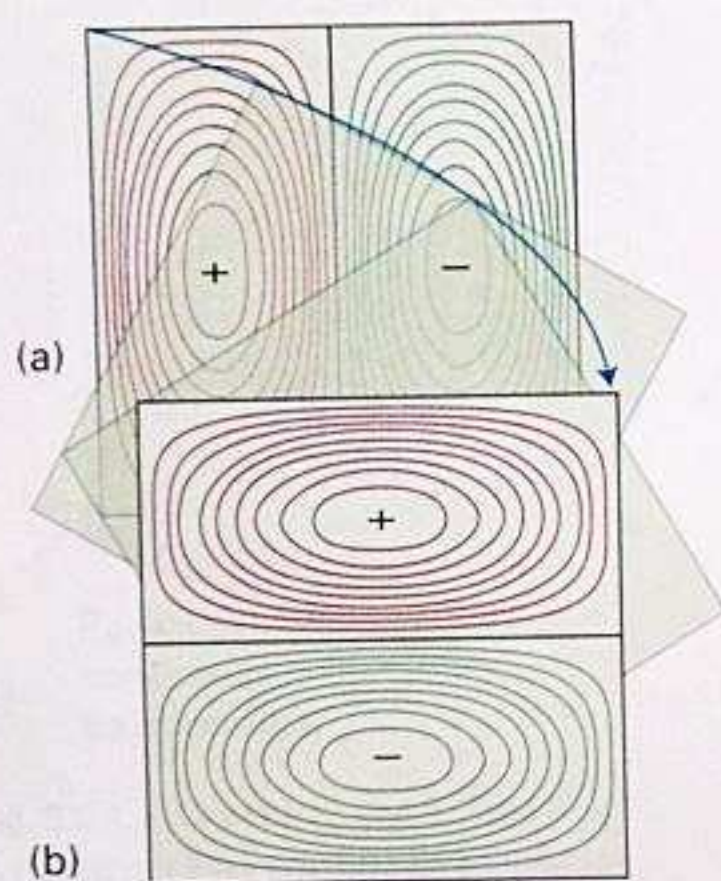



Fig. 8.7 As funções de onda de uma partícula confinada numa caixa quadrada. Observe que uma função de onda se converte na outra pela rotação da caixa de 90°. As duas funções correspondem à mesma energia. A degenerescência e a simetria estão intimamente relacionadas.

IMPACTO NA NANOCIÊNCIA

I8.1 Pontos quânticos

A nanociência é o estudo de conjuntos de átomos e moléculas com dimensões que variam de 1 nm a aproximadamente 100 nm e a nanotecnologia procura incorporar esses conjuntos em dispositivos de uso comercial. O impacto econômico da nanotecnologia no futuro poderá ser muito significativo. Por exemplo, o aumento da demanda por dispositivos eletrônicos digitais muito pequenos tem levado ao desenvolvimento de microprocessadores menores e mais poderosos. Entretanto, há um limite máximo na densidade de circuitos eletrônicos que podem ser incorporados em chips baseados em silício produzidos com as tecnologias atuais. Como a capacidade para o processamento de dados aumenta com o número de circuitos em um chip, segue-se que brevemente os chips e os dispositivos que os usam terão de se tornar maiores se a potência de processamento continuar aumentando indefinidamente. Um modo de evitar este problema é fabricar dispositivos com componentes que tenham tamanhos nanométricos.

Encontraremos muitos outros conceitos sobre nanociência ao longo deste livro. Aqui vamos explorar a possibilidade de usar efeitos quânticos que tornam as propriedades de um dispositivo dependentes do seu tamanho.

Os metais comuns conduzem eletricidade porque, na presença de um campo elétrico, os elétrons se tornam móveis quando eles são facilmente excitados a níveis de energia desocupados muito próximos. Ignorando as interações eletrostáticas, podemos tratar os elétrons como se ocupassem os níveis de energia característicos de partículas independentes movendo-se em uma caixa tridimensional. Como a caixa tem dimensões macros-

cópicas, sabemos, pela Eq. 8.7, que a separação entre níveis adjacentes é tão pequena que eles formam, virtualmente, um contínuo. Assim, justifica-se o fato de a quantização da energia ser desprezível nas propriedades do material. Entretanto, em um nanocristal, um agrupamento pequeno de átomos com dimensões na escala do manômetro, a Eq. 8.4a prediz que a quantização da energia é significativa e afeta as propriedades da amostra. Este efeito quântico pode ser observado em "caixas" com qualquer forma. Por exemplo, o Problema 8.38 pede que você mostre que os níveis de energia de um elétron em uma esfera de raio R são dados por[1]

$$E_n = \frac{n^2h^2}{8m_eR^2}$$

A quantização da energia em nanocristais tem implicações tecnológicas importantes quando o material é um semicondutor, no qual a condutividade elétrica aumenta com a elevação da temperatura ou através da excitação pela luz. A transferência de energia para um semicondutor aumenta a mobilidade dos elétrons no material (veja o Capítulo 19 para uma discussão mais detalhada). Nanocristais tridimensionais de materiais semicondutores contendo 10 a 10^5 átomos são chamados de **pontos quânticos**. Eles podem ser feitos em solução ou depositando átomos em uma superfície, com o tamanho do nanocristal sendo determinado pelos detalhes da síntese.

Primeiro, vemos que a energia exigida para criar portadores de carga móveis e induzir condutividade elétrica depende do tamanho do ponto quântico. As propriedades elétricas de amostras grandes, macroscópicas, de semicondutores não podem ser acessadas deste modo. Segundo, em muitos pontos quânticos, como nanocristais de seleneto de cádmio (CdSe), aproximadamente esféricos, os elétrons móveis podem ser gerados por absorção de luz visível e, à medida que o raio do ponto quântico diminui, diminui o comprimento de onda de excitação. Ou seja, quando o tamanho do ponto quântico varia, também varia a cor do material. Este fenômeno é realmente observado em suspensões de pontos quânticos de CdSe de tamanhos diferentes.

Como os pontos quânticos são semicondutores com propriedades elétricas sintonizáveis, há muitos usos para esses materiais na fabricação de transistores. As propriedades ópticas especiais dos pontos quânticos também podem ser exploradas. Da mesma maneira que a geração de um par elétron-buraco requer absorção de luz de um comprimento de onda específico, também a recombinação do par resulta na emissão de luz de um comprimento de onda específico. Esta propriedade forma a base para o uso de pontos quânticos na visualização de células biológicas em funcionamento. Por exemplo, um ponto quântico de CdSe pode ser modificado pela associação covalente de um espaçador orgânico à sua superfície. Quando a outra terminação do espaçador reage especificamente com um componente celular, como uma proteína, um ácido nucleico ou uma membrana, a célula fica marcada com um ponto quântico emissor de luz. A distribuição espacial da intensidade de emissão e, por conseguinte, da molécula marcada pode então ser medida com um microscópio. Embora esta técnica tenha sido extensivamente usada com moléculas orgânicas como sinalizadores, pontos quânticos são mais estáveis e são emissores de luz mais fortes.

8.3 Tunelamento

Pontos fundamentais **O tunelamento é a penetração em (ou através de) uma região classicamente proibida. A probabilidade de transmissão diminui exponencialmente com a espessura da barreira e com a raiz quadrada da massa da partícula.**

Se a energia potencial da partícula não cresce abruptamente até o infinito nas paredes da caixa, e se $E < V$, a função de onda não decresce abruptamente até zero nessas paredes. Além disso, se as paredes forem delgadas (de modo que a energia potencial cai a zero depois de uma distância finita), a função de onda oscila no interior da caixa, varia regularmente no interior da região representativa da parede e depois oscila novamente na região fora da caixa (Fig. 8.8). Assim, a partícula pode ser encontrada no exterior da caixa, embora, de acordo com a mecânica clássica, não tenha energia suficiente para escapar. Este escape pela penetração através de uma região classicamente proibida é chamado de **tunelamento**.

A equação de Schrödinger pode ser usada para calcular a probabilidade de tunelamento de uma partícula de massa m que incide na face esquerda de uma barreira finita.

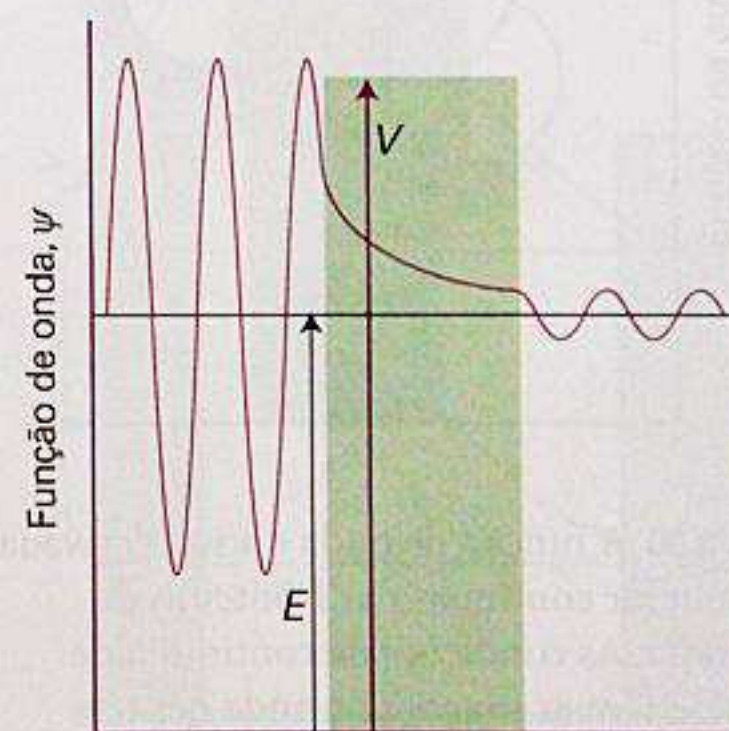



Fig. 8.8 Uma partícula incide sobre uma barreira, vinda da esquerda. Antes da barreira, a função de onda é oscilante, mas no interior não há oscilações (pois $E < V$). Se a barreira não for muito espessa, a função de onda é diferente de zero na face oposta da barreira e as oscilações recomeçam. (A figura registra somente a componente real da função de onda.)

[1] Há soluções que não são esfericamente simétricas, para as quais esta expressão não se aplica.

À esquerda da barreira (para $x < 0$), as funções de onda são as de uma partícula com $V = 0$, de modo que, pela Eq. 8.2, podemos escrever

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \qquad k\hbar = (2mE_k)^{1/2} \tag{8.13}$$

A equação de Schrödinger para a região da barreira (para $0 \leq x \leq L$), na qual a energia potencial é constante e igual a V, é

$$-\frac{\hbar}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E\psi \tag{8.14}$$

Vamos considerar partículas que têm $E < V$ (de modo que, de acordo com a física clássica, a energia da partícula é insuficiente para que ela passe através da barreira), e, portanto, $V - E$ é positiva. A solução geral desta equação é

$$\psi = Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x} \qquad \kappa\hbar = \{2m(V-E)\}^{1/2} \tag{8.15}$$

como se pode verificar sem dificuldade derivando-se ψ duas vezes em relação a x. O fato importante que deve ser observado é que as duas exponenciais são agora funções reais (diferentes, portanto, das funções exponenciais complexas e oscilantes que seriam obtidas se $E > V$). À direita da barreira ($x > L$), na qual novamente $V = 0$, as funções de onda são

$$\psi = A'e^{ikx} + B'e^{-ikx} \qquad k\hbar = (2mE)^{1/2} \tag{8.16}$$

A função de onda completa para a partícula incidente a partir da esquerda é constituída por uma onda incidente, uma onda refletida pela barreira, a função cujas amplitudes variam exponencialmente no interior da barreira, e uma onda oscilante que representa a propagação da partícula para a direita, depois de tunelar através da barreira (Fig. 8.9). As funções de onda aceitáveis devem obedecer às condições mencionadas na Seção 7.4b. Em especial, elas devem ser contínuas nas faces da barreira (em $x = 0$ e em $x = L$, lembrando que $e^0 = 1$):

$$A + B = C + D \qquad Ce^{\kappa L} + De^{-\kappa L} = A'e^{ikL} + B'e^{-ikL} \tag{8.17}$$

Seus coeficientes angulares (as derivadas primeiras) também devem ser contínuos nos mesmos pontos (Fig. 8.10):

$$ikA - ikB = \kappa C - \kappa D \qquad \kappa Ce^{\kappa L} - \kappa De^{-\kappa L} = ikA'e^{ikL} - ikB'e^{-ikL} \tag{8.18}$$

Temos então quatro equações e seis coeficientes desconhecidos. Se as partículas incidirem sobre a barreira vindas da esquerda, não é possível haver partículas deslocando-se para a esquerda à direita da barreira. Podemos, portanto, considerar $B' = 0$, o que elimina uma incógnita. Não podemos fazer $B = 0$, pois algumas partículas podem ser refletidas pela barreira, na direção dos x negativos.

A probabilidade de uma partícula estar se deslocando no sentido dos x positivos (isto é, para a direita) à esquerda da barreira é proporcional a $|A|^2$ e a probabilidade de a partícula, à direita da barreira, estar se deslocando para a direita é proporcional a $|A'|^2$. A razão entre estas duas probabilidades é a **probabilidade de transmissão**, T. Depois de pequena manipulação algébrica (veja o Problema 8.8) encontra-se

$$T = \left\{1 + \frac{(e^{\kappa L} - e^{-\kappa L})^2}{16\varepsilon(1-\varepsilon)}\right\}^{-1} \tag{8.19a}$$

Probabilidade de transmissão

em que $\varepsilon = E/V$. O gráfico desta função é visto na Fig. 8.11. Na mesma figura aparece a probabilidade de transmissão para $E > V$. No caso de barreiras largas e altas (no sentido de $\kappa L \gg 1$), a Eq. 8.19a pode ser simplificada para

$$T \approx 16\varepsilon(1-\varepsilon)e^{-2\kappa L} \tag{8.19b}$$

Probabilidade de transmissão para $\kappa L \gg 1$

A probabilidade de transmissão diminui exponencialmente com a espessura da barreira e com $m^{1/2}$. Assim, partículas de massa pequena têm maior probabilidade de atravessar a barreira do que partículas de massa grande (Fig. 8.12). O tunelamento é muito importante para elétrons e múons (partículas com massa aproximada de $207m_e$) e moderadamente importante para os prótons (de massa de $1840m_e$); para partículas mais pesadas ele é menos importante. Alguns efeitos na química (por exemplo, o equilíbrio muito rápido das reações de transferência de prótons) são uma manifestação da capacidade de as partículas tunelarem através de barreiras. Como veremos no Capítulo 22 (Vol. 2), o tunelamento de elétrons é um dos fatores que determinam as velocidades das reações de transferência de elétrons em eletrodos e em sistemas biológicos.

Onda incidente
Onda transmitida
Onda refletida
Função de onda, ψ
x

Fig. 8.9 Quando uma partícula incide sobre uma barreira, vinda da esquerda, a função de onda é constituída por uma onda que representa o momento linear dirigido para a direita, uma componente refletida representando o momento para a esquerda, uma componente variando, mas não oscilante, no interior da barreira, e uma onda (fraca) que representa o movimento para a direita da barreira.

V
Função de onda, ψ
x

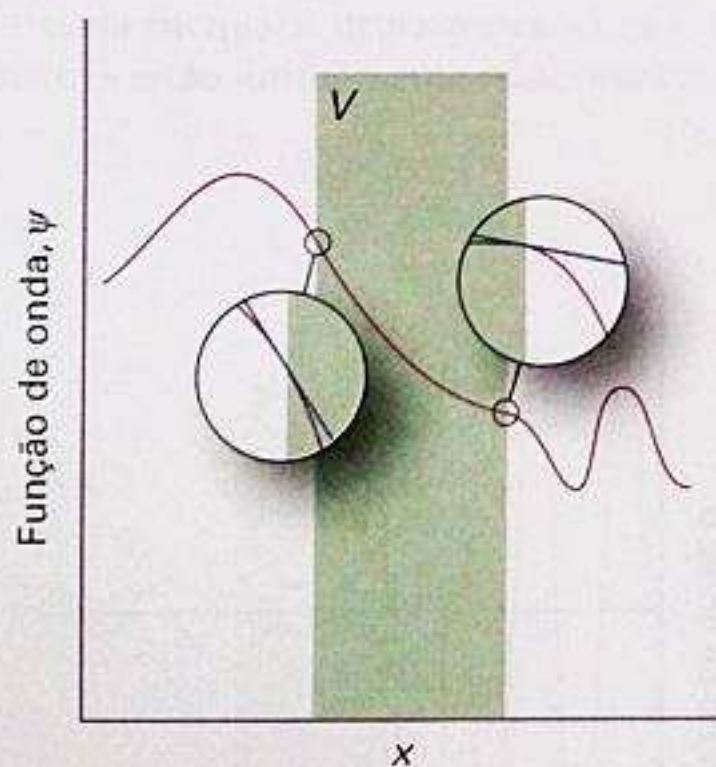



Fig. 8.10 A função de onda e a sua derivada devem ser contínuas nas fronteiras da barreira. As condições de continuidade relacionam as funções de onda nas três zonas e levam ao cálculo da relação entre os coeficientes que aparecem nas soluções da equação da Schrödinger.

Fig. 8.11 Probabilidades de transmissão para a passagem através de uma barreira. No eixo horizontal estão as energias das partículas em múltiplos da altura da barreira. As curvas são identificadas pelos valores de $L(2mV)^{1/2}/\hbar$. O gráfico à esquerda é para $E < V$ e o à direita para $E > V$. Observe que $T > 0$ para $E < V$, quando classicamente se teria T igual a zero. Também se obtém $T < 1$ quando $E > V$, enquanto classicamente se teria T igual a 1.

InterAtividade Faça o gráfico de T em função de ε para uma molécula de hidrogênio, um próton e um elétron.

Um problema relacionado com o que consideramos anteriormente é uma partícula num poço de potencial cuja profundidade é finita (Fig. 8.13). Nesta espécie de potencial, a função de onda penetra dentro da parede, onde ela decai exponencialmente para zero, e oscila dentro do poço. As funções de onda são encontradas assegurando-se, como na discussão do tunelamento, de que elas e seus coeficientes angulares são contínuos nas extremidades nas quais o potencial muda. Algumas das soluções que correspondem às menores energias são mostradas na Fig. 8.14. Uma diferença adicional em relação às soluções para um poço de profundidade infinita é que há somente um número finito de estados ligados, estados em que $E < V$. Independente da profundidade e do comprimento do poço, há sempre, no mínimo, um estado ligado. A análise detalhada da equação de Schrödinger para o problema mostra que, em geral, o número de níveis é igual a N, com

$$N - 1 < \frac{(8mVL)^{1/2}}{h} < N \qquad (8.20)$$

em que V é a profundidade do poço e L é o seu comprimento. Conforme podemos ver, quanto maior a profundidade e quanto maior a largura do poço, maior o número de estados ligados. Quando a profundidade torna-se infinita, então o número de estados ligados também se torna infinito.

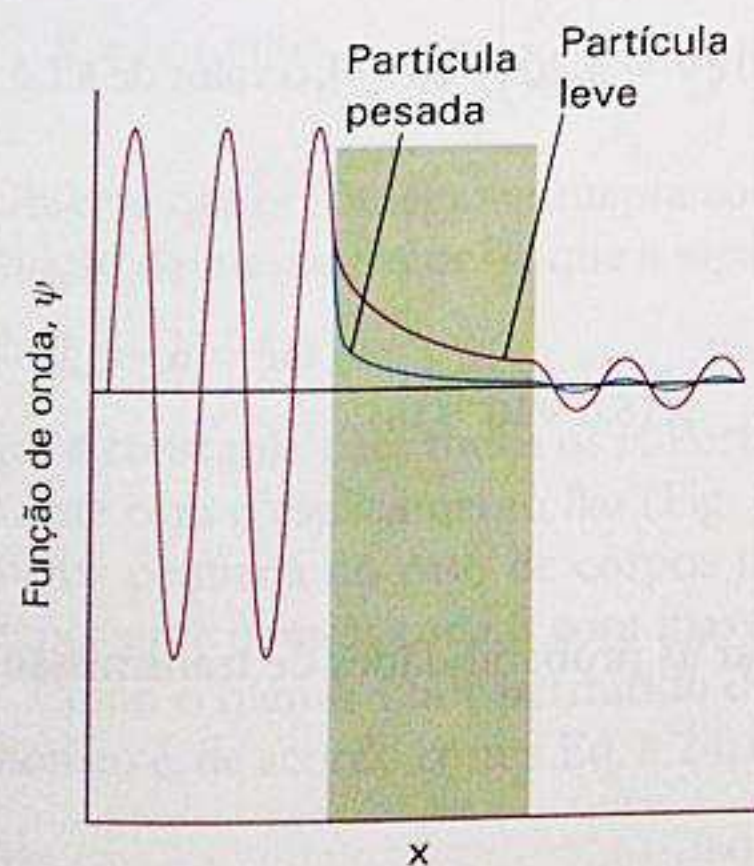



Fig. 8.12 A função de onda de uma partícula pesada decresce, no interior de uma barreira, muito mais rapidamente do que a função de onda de uma partícula leve. Por isso, uma partícula leve tem maior probabilidade de tunelar através da barreira.

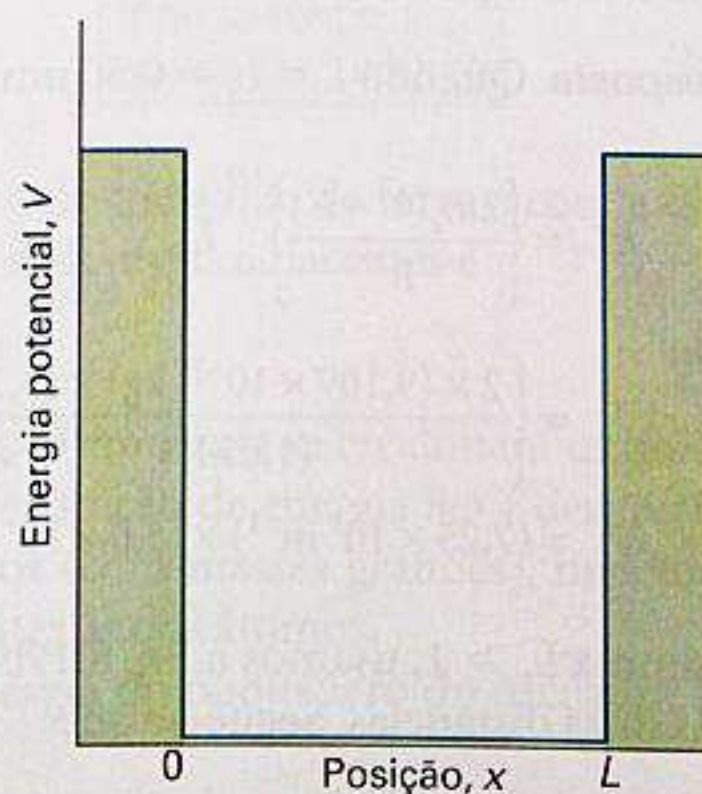



Fig. 8.13 Um poço de potencial com uma profundidade finita.

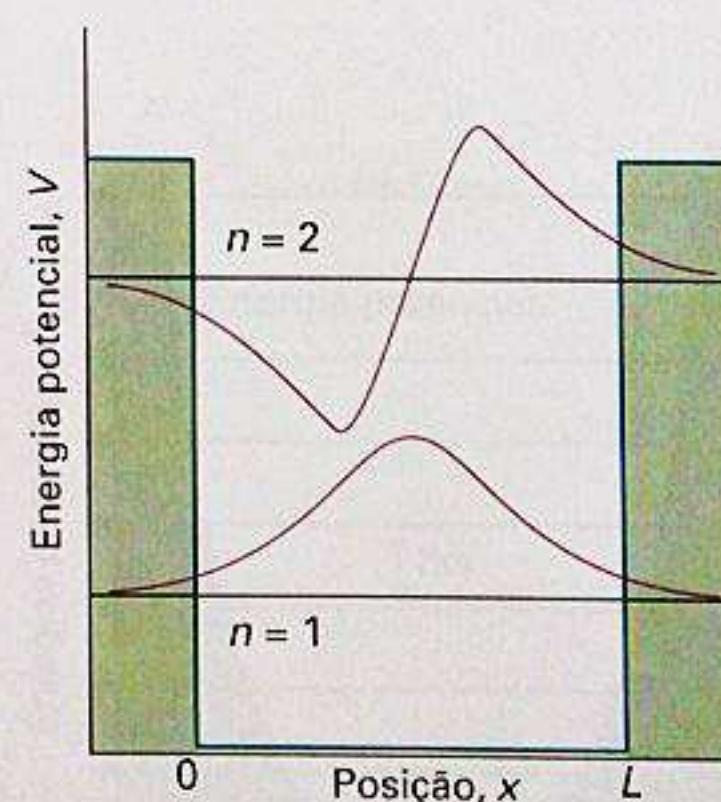



Fig. 8.14 As funções de onda que correspondem aos dois estados de menor energia para uma partícula no poço mostrado na Fig. 8.13.

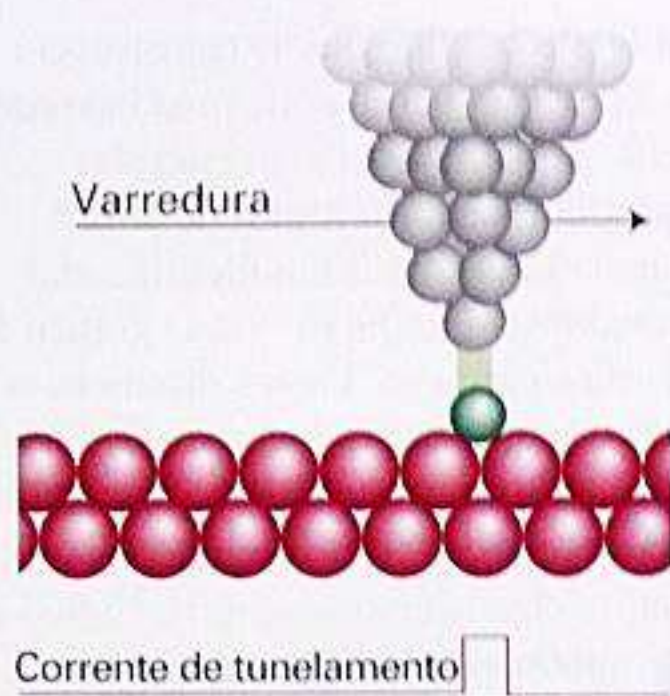



Fig. 8.15 Um microscópio de varredura por tunelamento utiliza a corrente de elétrons que tunelam entre a superfície da amostra e a ponta de prova. Esta corrente é muito sensível à distância entre a ponta de prova e a superfície.

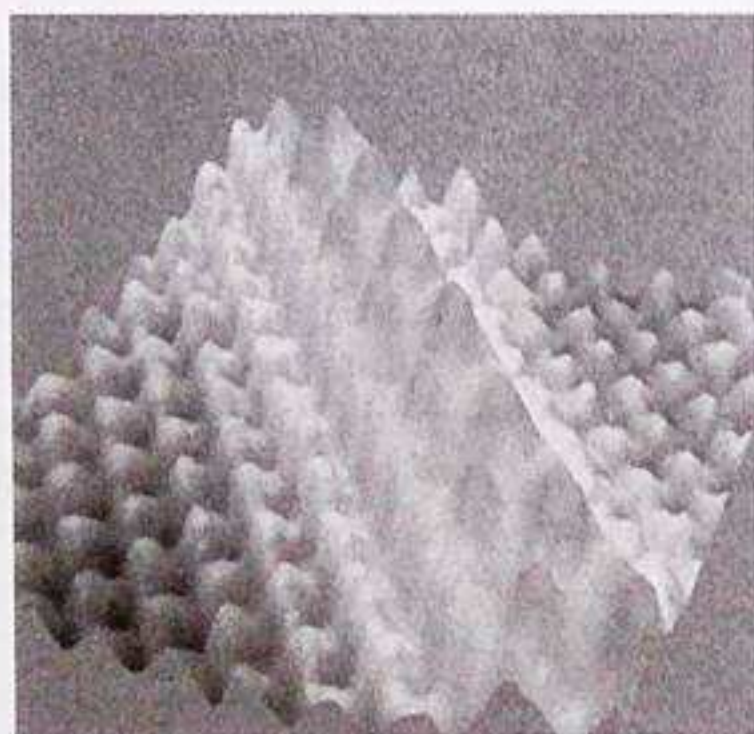



Fig. 8.16 Uma imagem de STM de átomos de césio sobre uma superfície de arseneto de gálio.

IMPACTO NA NANOCIÊNCIA

I8.2 Microscopia de varredura por sonda

No *Impacto I8.1*, enunciamos algumas vantagens de trabalhar em regime nanométrico. Aqui, vamos descrever a *microscopia de varredura por sonda* (sigla em inglês SPM), um conjunto de técnicas que podem ser usadas para visualizar e manipular objetos tão pequenos quanto átomos em superfícies.

Um tipo de SPM é a *microscopia de varredura por tunelamento* (sigla inglesa STM), na qual uma agulha de platina-ródio ou de tungstênio varre a superfície de um sólido condutor. Quando esta agulha fica muito perto da superfície, os elétrons tunelam através do espaço entre a superfície do sólido e a ponta de prova (Fig. 8.15). No modo de operação a corrente constante, a ponta de prova se desloca na vertical, para cima e para baixo, de acordo com a forma da superfície. Desta maneira, a topografia da superfície, incluindo adsorvatos, pode ser mapeada ponto a ponto em escala atômica. O movimento vertical da ponta de prova é feito fixando-a a um cilindro piezoelétrico, que se contrai ou se expande conforme o potencial elétrico a que estiver submetido. No modo de operação a z constante, a posição vertical da ponta de prova se mantém fixa e a corrente de tunelamento é a variável de medida. Como a probabilidade de tunelamento é muito sensível à distância entre a ponta de prova e os átomos da superfície, o microscópio pode perceber variações minúsculas, em escala atômica, na altura da superfície.

A Fig. 8.16 mostra um exemplo do tipo de imagem que é obtida com uma superfície, neste caso de arseneto de gálio, que foi modificada pela incorporação de outros tipos de átomos, neste caso de átomos de césio. Cada "pico" na superfície corresponde a um átomo. Em uma outra variação da técnica de STM, a ponta de prova pode ser usada para "cutucar" átomos isolados ao redor da superfície, tornando possível a fabricação de estruturas complexas e ainda mais finas na escala de nanômetros.

Exemplo 8.2 *Análise da origem da corrente na microscopia de varredura por tunelamento*

Para ter uma ideia da dependência da corrente de tunelamento em relação à distância na STM, admita que a função de onda do elétron na região entre a amostra e a agulha é dada por $\psi = Be^{-\kappa x}$, em que $\kappa = \{2m_e(V-E)/\hbar^2\}^{1/2}$. Considere $V - E = 2{,}0$ eV. De qual fator a corrente diminuiria se a agulha se movesse de $L_1 = 0{,}50$ nm para $L_2 = 0{,}60$ nm em relação à superfície?

Método Consideramos que a corrente de tunelamento é proporcional à probabilidade de transmissão, T, de modo que a razão entre as correntes é igual à razão entre as probabilidades de transmissão. Para escolher entre as Eqs. 8.19a e 8.19b para o cálculo de T, calculamos inicialmente κL para a distância menor, L_1: se $\kappa L_1 > 1$, então usamos a Eq. 8.19b.

Resposta Quando $L = L_1 = 0{,}50$ nm e $V - E = 2{,}0$ eV $= 3{,}20 \times 10^{-19}$ J, o valor de κL é

$$\kappa L_1 = \left\{\frac{2m_e(V-E)}{\hbar^2}\right\}^{1/2} L_1$$

$$= \left\{\frac{2 \times (9{,}109 \times 10^{-31}\ \text{kg}) \times (3{,}20 \times 10^{-19}\ \text{J})}{(1{,}054 \times 10^{-34}\ \text{J s})^2}\right\}^{1/2} \times (5{,}0 \times 10^{-10}\ \text{m})$$

$$= (7{,}25 \times 10^9\ \text{m}^{-1}) \times (5{,}0 \times 10^{-10}\ \text{m}) = 3{,}6$$

Como $\kappa L_1 > 1$, usamos a Eq. 8.19b para calcular as probabilidades de transmissão nas duas distâncias. Segue-se que

$$\frac{\text{corrente em } L_2}{\text{corrente em } L_1} = \frac{T(L_2)}{T(L_1)} = \frac{16\varepsilon(1-\varepsilon)e^{-2\kappa L_2}}{16\varepsilon(1-\varepsilon)e^{-2\kappa L_1}} = e^{-2\kappa(L_2 - L_1)}$$

$$= e^{-2\times(7{,}25\times10^{-9}\ \text{m}^{-1})\times(1{,}0\times10^{-10}\ \text{m})} = 0{,}23$$

Concluímos que, na distância de 0,60 nm entre a superfície e a agulha, a corrente é 23% do valor medido quando a distância é 0,50 nm.

Exercício proposto 8.5 A capacidade de um próton tunelar através de uma barreira contribui para a rapidez da transferência de prótons em solução e, portanto, para as propriedades dos ácidos e bases. Calcule as probabilidades relativas de que um próton e um dêuteron ($m_d = 3{,}342 \times 10^{-27}$ kg) possam tunelar através de uma mesma barreira de altura igual a 1,0 eV ($1{,}6 \times 10^{-19}$ J) e comprimento igual a 100 pm, quando as suas energias são iguais a 0,9 eV. Algum comentário?

[$T_H/T_D = 3{,}1 \times 10^2$; espera-se que as reações de transferência de prótons sejam muito mais rápidas que as de transferência de dêuterons].

Movimento de vibração

Uma partícula efetua um **movimento harmônico** quando está sob a ação de uma força restauradora do tipo "lei de Hooke", proporcional ao seu deslocamento:

$$F = -k_f x \qquad \text{Lei de Hooke} \qquad (8.21)$$

em que k é a **constante de força**. Quanto mais rígida for a "mola", maior o valor de k_f. Como a força está relacionada com a energia potencial por $F = -dV/dx$, a força na Eq. 8.21 corresponde a uma energia potencial dada por

$$V = \tfrac{1}{2}k_f x^2 \qquad \text{Energia potencial parabólica} \qquad (8.22)$$

Esta expressão é a equação de uma parábola (Fig. 8.17), e por isso a energia potencial característica de um oscilador harmônico é denominada "energia potencial parabólica". A equação de Schrödinger para a partícula é, portanto,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + \tfrac{1}{2}k_f x^2\psi = E\psi \qquad (8.23)$$

Fig. 8.17 A energia potencial parabólica $V = \frac{1}{2}k_f x^2$ de um oscilador harmônico, em que x é o deslocamento em relação ao equilíbrio. A estreiteza da curva depende da constante de força k: quanto maior esta constante, mais estreito o poço de potencial.

8.4 Os níveis de energia

Pontos fundamentais **As energias de um oscilador harmônico quântico são quantizadas, com espaçamento uniforme entre elas.**

A Eq. 8.23 é uma equação bem conhecida na teoria das equações diferenciais e as suas soluções são bem conhecidas dos matemáticos. A quantização dos níveis de energia surge a partir das condições de contorno: a inexistência de compressões ou extensões infinitamente grandes para o oscilador faz com que as soluções permitidas sejam somente aquelas em que $\psi = 0$ em $x = \pm\infty$. Os níveis de energia permitidos são

$$E_v = (v + \tfrac{1}{2})\hbar\omega \qquad \omega = \left(\frac{k_f}{m}\right)^{1/2} \qquad v = 0, 1, 2, \ldots \qquad \text{Níveis de energia de um oscilador harmônico} \qquad (8.24)$$

Observe que ω (ômega) aumenta com o aumento da constante de força e com a diminuição da massa. Segue-se que a separação entre dois níveis adjacentes é

$$E_{v+1} - E_v = \hbar\omega \qquad (8.25)$$

que é constante para todos os v. Portanto, os níveis de energia se escalonam uniformemente com o espaçamento $\hbar\omega$ (Fig. 8.18). Esta separação de energia $\hbar\omega$ é desprezivelmente pequena no caso de corpos macroscópicos (com massas grandes), mas muito importante para os corpos com massas semelhantes às dos átomos.

Como o menor valor permitido de v é 0, a energia do ponto zero do oscilador harmônico é, de acordo com a Eq. 8.24, dada por

$$E_0 = \tfrac{1}{2}\hbar\omega \qquad \text{Energia do ponto zero de um oscilador harmônico} \qquad (8.26)$$

Fig. 8.18 Os níveis de energia de um oscilador harmônico estão uniformemente espaçados de $\hbar\omega$, com $\omega = (k/m)^{1/2}$. Mesmo no estado de menor energia, um oscilador tem energia maior do que zero.

A razão matemática para a existência da energia do ponto zero é que v não pode assumir valores negativos, pois, se isso ocorresse, a função de onda não seria bem comportada. A razão física é semelhante à que se comentou no caso de uma partícula em uma caixa; a partícula está confinada e a sua posição não é inteiramente indefinida. Por isso, o seu momento linear e, consequentemente, a sua energia cinética não podem ser exatamente

nulos. Podemos imaginar o estado do ponto zero como aquele em que a partícula flutua incessantemente em torno da posição de equilíbrio. A mecânica clássica admitiria a perfeita imobilidade da partícula.

• Uma breve ilustração

Um átomo vibra em relação a outro átomo em uma molécula com a ligação entre eles se comportando como uma mola. Considere uma ligação química X–H, na qual um átomo pesado X forma uma âncora estacionária para o átomo muito leve H. Isto é, somente o átomo H se move, vibrando como um simples oscilador harmônico. Portanto, a Eq. 8.24 descreve os níveis de energia vibracional disponíveis de uma ligação X–H. A constante de força de uma ligação química X–H típica é cerca de 500 N m^{-1}. Por exemplo, $k_f = 516{,}3$ N m^{-1} para a ligação $^{1}H^{35}Cl$. Como a massa do próton é cerca de $1{,}7 \times 10^{-27}$ kg, o uso de $k_f = 516{,}3$ N m^{-1} na Eq. 8.24 dá $\omega \approx 5{,}4 \times 10^{14}$ s^{-1} ($5{,}4 \times 10^{2}$ THz). Segue-se, da Eq. 8.25, que a separação entre os níveis adjacentes é $\hbar\omega \approx 5{,}7 \times 10^{-20}$ J (57 zJ, cerca de 0,36 eV). Esta energia de separação corresponde a 34 kJ mol^{-1}, que é significativa do ponto de vista da química. A partir da Eq. 8.26, a energia do ponto zero deste oscilador molecular é cerca de 3 zJ, que corresponde a 0,18 eV ou 17 kJ mol^{-1}. •

8.5 As funções de onda

Pontos fundamentais (a) As funções de onda do oscilador harmônico têm a forma $\psi(x) = N \times$ (polinômio de Hermite em x) $\times$ (função gaussiana em forma de sino). (b) O teorema do virial estabelece que, se a energia potencial de uma partícula tem a forma $V = ax^b$, as energias cinética e potencial médias estão relacionadas por $2\langle E_k \rangle = b\langle V \rangle$. Um oscilador quântico pode ser encontrado em regiões proibidas pela física clássica.

Vale a pena identificar as semelhanças entre o oscilador harmônico e a partícula em uma caixa. Desta maneira poderemos prever a forma das funções de onda do oscilador sem cálculos detalhados. Como no caso da partícula em uma caixa, a partícula em movimento harmônico está também em um poço simétrico no qual a energia potencial assume valores muito grandes (e até infinitamente grandes) para deslocamentos suficientemente amplos (compare as Figs. 8.1 e 8.17). Há, porém, duas diferenças importantes: A primeira é a função tender para zero mais lentamente no caso do oscilador harmônico do que no caso da partícula na caixa, pois a energia potencial, no oscilador, tende para infinito com x^2, e não abruptamente, como no caso da caixa. A segunda é devido ao fato de a dependência entre a energia cinética do oscilador e o deslocamento ser muito mais complicada (pois a energia potencial é variável). Isso faz com o que a curvatura da função de onda também varie de forma mais complicada.

Fig. 8.19 Gráfico da função de Gauss $f(x) = e^{-x^2}$.

(a) A forma das funções de onda

A solução detalhada da Eq. 8.23 mostra que a função de onda de um oscilador harmônico tem a forma

$$\psi(x) = N \times (\text{polinômio de Hermite em } x) \times (\text{função gaussiana em forma de sino})$$

em que N é uma constante de normalização. A função gaussiana é uma função da forma e^{-x^2} (Fig. 8.19). A forma analítica das funções de onda é

$$\psi_v(x) = N_v H_v(y) e^{-y^2/2} \qquad y = \frac{x}{\alpha} \qquad \alpha = \left(\frac{\hbar^2}{mk_f}\right)^{1/4} \quad \text{Funções de onda de um oscilador harmônico} \quad (8.27)$$

Tabela 8.1 Polinômios de Hermite $H_v(y)$

v	$H_v(y)$
0	1
1	$2y$
2	$4y^2 - 2$
3	$8y^3 - 12y$
4	$16y^4 - 48y^2 + 12$
5	$32y^5 - 160y^3 + 120y$
6	$64y^6 - 480y^4 + 720y^2 - 120$

Os polinômios de Hermite são soluções da equação diferenciaL

$$H_v'' - 2yH_v' + 2vH_v = 0$$

onde a "linha" simboliza uma derivada. Eles satisfazem à fórmula de recorrência

$$H_{v+1} - 2yH_v + 2vH_{v-1} = 0$$

Uma integral muito usada é

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_{v'} H_v e^{-y^2} dy = \begin{cases} 0 & \text{se } v' \neq v \\ \pi^{1/2} 2^v v! & \text{se } v' = v \end{cases}$$

Cada fator $H_v(y)$ é um **polinômio de Hermite** (Tabela 8.1). Os polinômios de Hermite fazem parte de uma classe de funções chamadas polinômios ortogonais. Esses polinômios têm diversas propriedades importantes, que permitem que sejam feitos cálculos quânticos com relativa facilidade.

Como $H_0(y) = 1$, a função de onda para o estado fundamental (o estado de energia mais baixa, com $v = 0$) do oscilador harmônico é

$$\psi_0(x) = N_0 e^{-y^2/2} = N_0 e^{-x^2/2\alpha^2} \quad (8.28)$$

Segue-se que a densidade de probabilidade é uma função gaussiana, com a curva em forma de sino.

$$\psi_0^2(x) = N_0^2 e^{-x^2/\alpha^2} \quad (8.29)$$

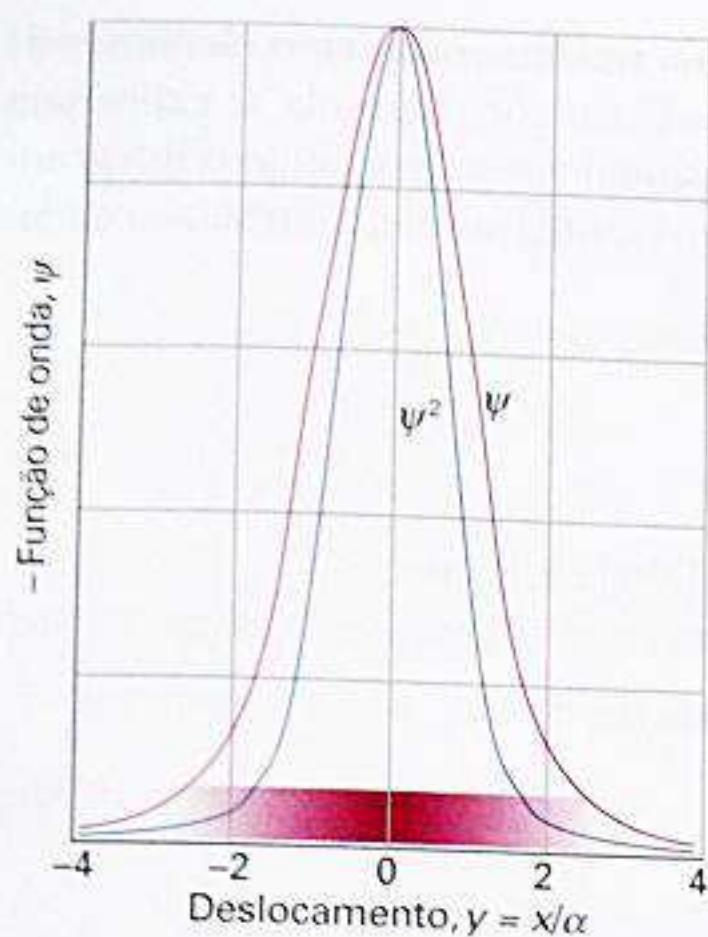



Fig. 8.20 Função de onda normalizada e distribuição de probabilidade (mostrada também pelo sombreado) do estado de energia mais baixa de um oscilador harmônico.

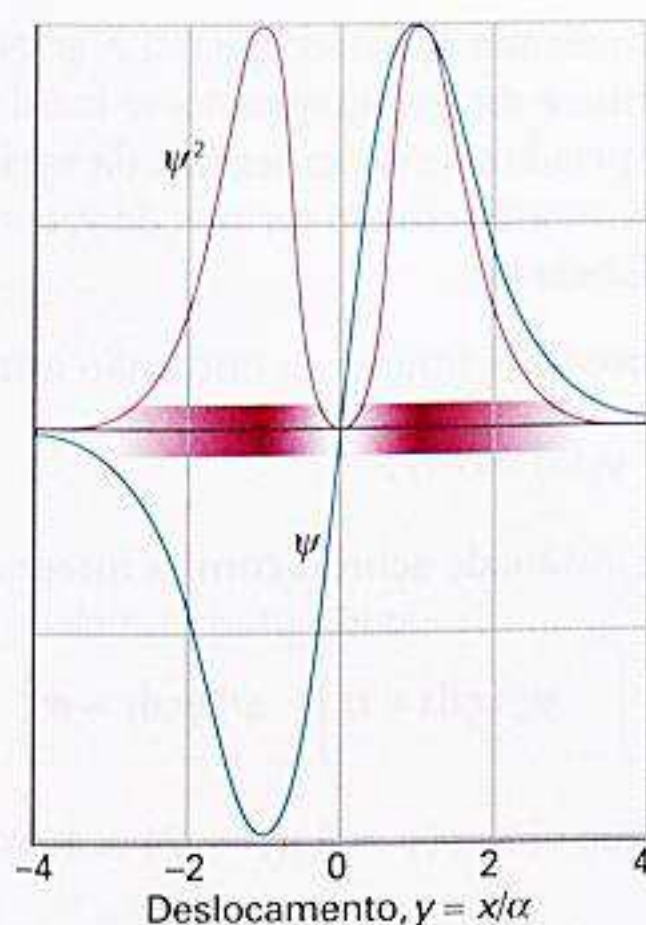



Fig. 8.21 Função de onda normalizada e distribuição de probabilidade (mostrada também pelo sombreado) do primeiro estado excitado de um oscilador harmônico.

A Fig. 8.20 mostra a função de onda e a respectiva distribuição de probabilidade. As duas curvas têm os máximos no deslocamento nulo (isto é, em $x = 0$), de modo que traduzem a imagem clássica da energia do ponto zero como oriunda da flutuação incessante da partícula em torno da posição de equilíbrio.

• Uma breve ilustração

A função de onda para o primeiro estado excitado do oscilador, o estado com $v = 1$, é obtida com $H_1(y) = 2y$ (observe que alguns polinômios de Hermite são funções muito simples!):

$$\psi_1(x) = N_1 \times 2ye^{-y^2/2} \qquad (8.30)$$

Esta função tem um nó no deslocamento nulo (em $x = 0$), e a densidade de probabilidade tem um máximo em $x = \pm\alpha$, correspondente a $y = \pm 1$ (Fig. 8.21). •

Uma vez mais, devemos interpretar as expressões matemáticas que obtivemos. No caso das funções de onda do oscilador harmônico na Eq. 8.27, observamos o seguinte:

1. A função gaussiana vai rapidamente a zero quando o deslocamento aumenta (em ambas as direções), de modo que todas as funções de onda tendem a zero em grandes deslocamentos.

2. O expoente y^2 é proporcional a $x^2 \times (mk_f)^{1/2}$, de modo que as funções de onda decaem mais rapidamente quando a massa aumenta e a constante de força aumenta (mola rígida).

3. Quando v aumenta, os polinômios de Hermite têm valores maiores para deslocamentos grandes (pois o polinômio tem o termo x^v), de modo que as funções de onda crescem mais, antes que a função gaussiana faça com que elas tendam a zero. Em consequência disso, as funções de onda se distribuem numa faixa maior quando v aumenta.

A Fig. 8.22 mostra as formas de diversas funções de onda. Em números quânticos elevados, as funções de onda do oscilador harmônico têm as maiores amplitudes nas vizinhanças dos pontos de reversão do movimento clássico (isto é, os pontos em que $V = E$, de modo que a energia cinética é nula). Vemos também que as propriedades clássicas aparecem nos números quânticos elevados, pois classicamente é mais provável encontrar uma partícula nas vizinhanças dos pontos de reversão (onde sua velocidade é menor) e menos provável encontrá-la nas vizinhanças do deslocamento nulo (onde a sua velocidade é mais elevada).

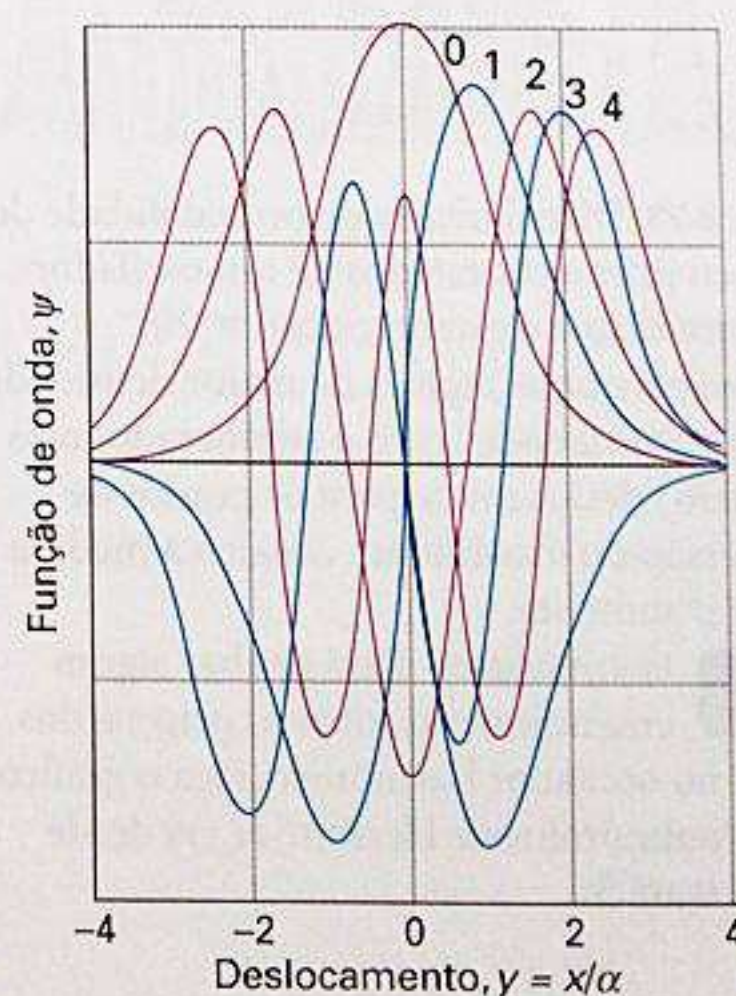



Fig. 8.22 Funções de onda normalizadas para os cinco primeiros estados de um oscilador harmônico. Cada curva está identificada pelo v correspondente. Observe que o número de nós é igual a v e que as funções com v par são simétricas em relação a $y = 0$ (deslocamento nulo); as que têm v ímpar são antissimétricas.

Exemplo 8.3 *Normalização da função de onda do oscilador harmônico*

Determine a constante de normalização das funções de onda do oscilador harmônico.

Método A normalização sempre se faz pelo cálculo da integral de $|\psi|^2$ sobre todo o espaço, seguido pelo cálculo do fator de normalização, pela Eq. 7.19. A função

normalizada é, então, igual a $N\psi$. Neste problema unidimensional, o elemento de volume é dx e a integração se faz de $-\infty$ a $+\infty$. As funções de onda se exprimem apropriadamente em termos da variável adimensional $y = x/\alpha$, e então o integrando vem também em termos de y, com d$x = \alpha\,$dy. As integrais necessárias são dadas na Tabela 8.1.

Resposta A função de onda não normalizada é

$$\psi_v(x) = H_v(y)\mathrm{e}^{-y^2/2}$$

Vem então, de acordo com as integrais dadas na Tabela 8.1, que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_v^* \psi_v \mathrm{d}x = \alpha \int_{-\infty}^{\infty} \psi_v^* \psi_v \mathrm{d}y = \alpha \int_{-\infty}^{\infty} H_v^2(y) \mathrm{e}^{-y^2} \mathrm{d}y = \alpha \pi^{1/2} 2^v v!$$

em que $v! = v(v-1)(v-2) \ldots 1$. Portanto,

$$N_v = \left(\frac{1}{\alpha \pi^{1/2} 2^v v!} \right)^{1/2}$$

Observe que, para um oscilador harmônico, N_v é diferente para cada valor de v.

Exercício proposto 8.6 Confirme, por integração direta, que ψ_0 e ψ_1 são funções ortogonais. [Avalie a integral $\int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^* \psi_1 \mathrm{d}x$ usando as informações da Tabela 8.1]

Densidade de probabilidade

Deslocamento

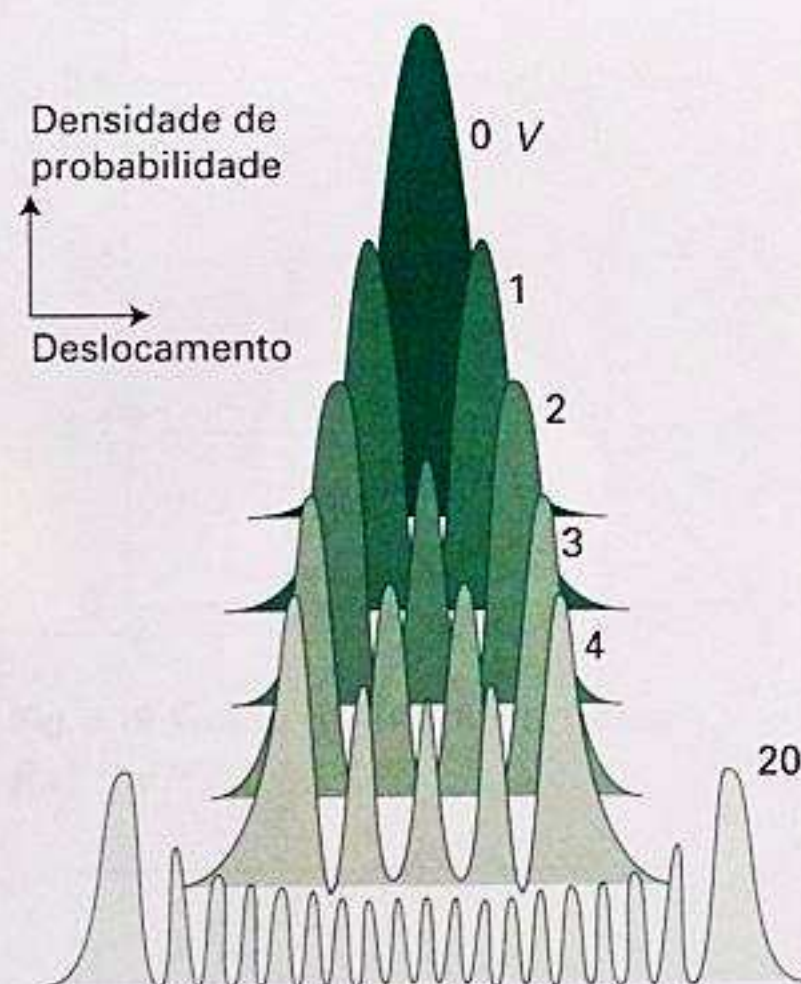



Fig. 8.23 Distribuições de probabilidade dos cinco primeiros estados de um oscilador harmônico e o estado com $v = 20$. Observe que as regiões de maior densidade de probabilidade (com o sombreado mais escuro) deslocam-se para os pontos de reversão do movimento clássico à medida que v aumenta.

InterAtividade Para ganhar algum entendimento sobre as origens dos nós no oscilador harmônico, faça o gráfico dos polinômios de Hermite $H_v(y)$ desde $v = 0$ até 5.

Um breve comentário

Uma função par é aquela em que $f(-x) = f(x)$; uma função ímpar é aquela em que $f(-x) = -f(x)$. O produto entre uma função ímpar e uma função par é uma função ímpar, e a integral de uma função ímpar entre limites de integração simétricos em torno de $x = 0$, é zero.

(b) As propriedades dos osciladores

Com as funções de onda que estão disponíveis, podemos calcular as propriedades de um oscilador harmônico. Por exemplo, podemos calcular o valor esperado de um observável Ω mediante integrais do tipo

$$\langle \Omega \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_v^* \hat{\Omega} \psi_v \mathrm{d}x \tag{8.31}$$

(Nesta expressão, e nas seguintes, imaginamos todas as funções de onda normalizadas a 1.) Quando se entra com as funções de onda no integrando, as integrais parecem formidáveis. Entretanto, os polinômios de Hermite têm várias características simplificadoras. Por exemplo, mostraremos no exemplo seguinte que o deslocamento médio, $\langle x \rangle$, e o deslocamento quadrado médio, $\langle x^2 \rangle$, do oscilador harmônico, no estado com o número quântico v, são

$$\langle x \rangle = 0 \qquad \langle x^2 \rangle = (v + \tfrac{1}{2}) \frac{\hbar}{(mk)^{1/2}} \tag{8.32}$$

O resultado para $\langle x \rangle$ mostra que são iguais as probabilidades de o oscilador estar em qualquer dos lados de $x = 0$ (como o oscilador clássico). O resultado de $\langle x^2 \rangle$ mostra que o deslocamento quadrado médio aumenta com v. Este aumento é provocado pelas densidades de probabilidade representadas na Fig. 8.23 e corresponde ao aumento da amplitude de oscilação do oscilador clássico quando o oscilador fica mais excitado.

Exemplo 8.4 *Cálculo das propriedades do oscilador harmônico*

Podemos imaginar o movimento angular de uma molécula de CO_2 como um movimento harmônico em relação à conformação linear da molécula. No âmbito desta hipótese, podemos estar interessados na extensão da vibração angular. Calcule o deslocamento médio do oscilador quando ele está no estado quântico v.

Método Para se obter o valor esperado usam-se as funções de onda normalizadas. O operador da posição sobre x é o produto por x (Seção 7.5c). A integral resultante pode ser calculada ou por inspeção (o integrando é o produto de uma função ímpar por uma função par) ou por um cálculo explícito com o auxílio das fórmulas da Tabela 8.1. Para ilustrar este tipo de cálculo, vamos adotar o último procedimento. Precisaremos da relação $x = \alpha y$, que leva a d$x = \alpha$dy.

Resposta A integral a calcular é

$$\langle x\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_v^* x \psi_v \mathrm{d}x = N_v^2 \int_{-\infty}^{\infty} (H_v e^{-y^2/2}) x (H_v e^{-y^2/2}) \mathrm{d}x$$

$$= \alpha^2 N_v^2 \int_{-\infty}^{\infty} (H_v e^{-y^2/2}) y (H_v e^{-y^2/2}) \mathrm{d}y$$

$$= \alpha^2 N_v^2 \int_{-\infty}^{\infty} H_v y H_v e^{-y^2} \mathrm{d}y$$

Usamos agora a relação de recorrência (veja a Tabela 8.1) para obter

$$yH_v = vH_{v-1} + \tfrac{1}{2}H_{v+1}$$

que transforma a integral em

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_v y H_v e^{-y^2} \mathrm{d}y = v\int_{-\infty}^{\infty} H_{v-1} H_v e^{-y^2} \mathrm{d}y + \tfrac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} H_{v+1} H_v e^{-y^2} \mathrm{d}y$$

As duas integrais são nulas (veja a Tabela 8.1), de modo que $\langle x\rangle = 0$. Como foi destacado no texto, o deslocamento médio é zero, pois os deslocamentos para ambos os lados da posição de equilíbrio são iguais. O *Exercício proposto*, visto a seguir, estende este cálculo para o deslocamento quadrado médio, que deve ser diferente de zero e aumentar com o aumento de v.

Exercício proposto 8.7 Calcule o deslocamento quadrado médio $\langle x^2\rangle$ da partícula em relação à posição de equilíbrio. (Use duas vezes a relação de recorrência.)

[Eq 8.32]

A energia potencial média do oscilador, isto é, o valor esperado de $V = \frac{1}{2}kx$ pode ser calculada agora muito facilmente:

$$\langle V\rangle = \langle \tfrac{1}{2}k_f x^2\rangle = \tfrac{1}{2}(v+\tfrac{1}{2})\hbar\left(\frac{k_f}{m}\right) = \tfrac{1}{2}(v+\tfrac{1}{2})\hbar\omega \qquad (8.33)$$

Como a energia total no estado de número quântico v é $(v+\frac{1}{2})\hbar\omega$, vem que

$$\langle V\rangle = \tfrac{1}{2}E_v \qquad (8.34a)$$

A energia total é a soma das energias potencial e cinética, de modo que se conclui, imediatamente, que a energia cinética média do oscilador é

$$\langle E_k\rangle = \tfrac{1}{2}E_v \qquad (8.34b)$$

Este resultado, de a energia potencial média e de a energia cinética média de um oscilador harmônico serem iguais (e, portanto, serem ambas iguais à metade da energia total), é um caso especial do **teorema do virial**:

Se a energia potencial de uma partícula tiver a forma $V = ax^b$, então as energias potencial média e cinética média estão relacionadas por

$$2\langle E_k\rangle = b\langle V\rangle \qquad (8.35)$$

Teorema do virial

Como vimos, para o oscilador harmônico, $b = 2$; então, $\langle E_k\rangle = \langle V\rangle$. O teorema do virial é excelente para estabelecer muitos resultados interessantes e úteis. Vamos usá-lo, novamente, mais adiante.

Um oscilador pode ser encontrado em regiões com $V > E$, que são proibidas pela física clássica, pois corresponderiam a energias cinéticas negativas. Por exemplo, a forma da função de onda (veja o Problema 8.15) mostra que no estado de mais baixa energia há cerca de 8% de probabilidade de o oscilador estar além do seu limite de extensão clássico e também 8% de probabilidade de ele se encontrar numa região de compressão classicamente proibida. Essas probabilidades de tunelamento são independentes da constante de força e da massa do oscilador. Porém, a probabilidade de o oscilador se encontrar em regiões classicamente proibidas diminui rapidamente com o aumento de v e desaparece inteiramente quando v tende a infinito, como se pode esperar do princípio da correspondência. Os osciladores macroscópicos (como os pêndulos) estão em estados com números quânticos muito elevados, de modo que a probabilidade de se

acharem em regiões classicamente proibidas é inteiramente desprezível. As moléculas, no entanto, estão normalmente nos seus estados fundamentais de vibração, e para elas essa probabilidade é muito significativa.

Movimento de rotação

O tratamento do movimento de rotação pode ser dividido em duas partes. A primeira trata do movimento em duas dimensões, e a segunda do movimento em três dimensões.

8.6 Rotação em duas dimensões: a partícula em um anel

Pontos fundamentais (a) A função de onda de uma partícula em um anel deve satisfazer a uma condição de contorno periódica e coincidir em pontos separados por uma volta completa. (b) A energia e o momento angular de uma partícula em um anel são quantizados.

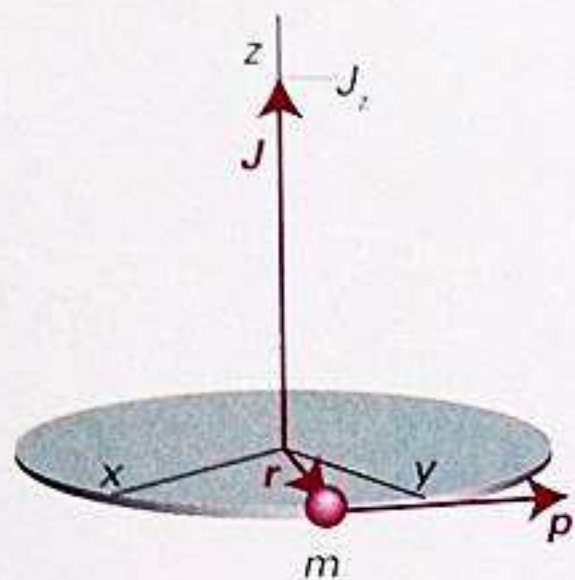



Fig. 8.24 O momento angular de uma partícula de massa m sobre uma trajetória circular de raio r no plano xy é representada por um vetor J com a componente J_z, a única diferente de zero, de módulo pr e perpendicular ao plano.

Consideremos uma partícula de massa m obrigada a descrever uma trajetória circular com o raio r no plano xy (Fig. 8.24). A energia total é igual à energia cinética, pois $V = 0$ em todos os pontos da trajetória. Podemos então escrever $E = p^2/2m$. Conforme a mecânica clássica, o **momento angular**, J_z, em relação ao eixo dos z (que é perpendicular ao plano xy) é $J_z = \pm pr$, de modo que a energia pode ser expressa como $J_z^2/2mr^2$. Como mr^2 é o **momento de inércia**, I, da partícula na sua trajetória, conclui-se que

$$E = \frac{J_z^2}{2I} \tag{8.36}$$

Veremos que, na mecânica quântica, nem todos os valores do momento angular são permitidos e que, por isso, tanto o momento angular como a energia de rotação são ambos quantizados.

(a) A origem qualitativa da quantização da rotação

Como $J_z = \pm pr$, e pela relação de de Broglie temos $p = h/\lambda$, o momento angular em torno do eixo dos z é

$$J_z = \pm \frac{hr}{\lambda}$$

Os sinais opostos correspondem a sentidos opostos do movimento da partícula. Essa equação mostra que, quanto mais curto o comprimento de onda da partícula na trajetória circular de raio fixo, maior o momento angular da partícula. Ora, se pudermos ver a razão de o comprimento de onda estar restrito a certos valores de um conjunto discreto, entenderemos a razão de o momento angular ser quantizado.

Imaginemos, por um instante, que λ possa assumir qualquer valor arbitrário. Neste caso, a função de onda depende do azimute ϕ, como mostra a Fig. 8.25a. Quando ϕ ultrapassa 2π, a função de onda continua a se alterar. Para um valor arbitrário do comprimento de onda, porém, levará a um valor diferente da função em cada ponto, o que não é aceitável para uma função de onda (Seção 7.4b). Para que a solução seja aceitável, a função de onda deve reproduzir-se nos circuitos sucessivos, como mostra a Fig. 8.25b. Como somente algumas funções de onda têm esta propriedade, conclui-se que somente alguns momentos angulares são aceitáveis e que, portanto, somente algumas energias de rotação existem. Assim, a energia de rotação da partícula é quantizada. Especificamente, os únicos comprimentos de onda aceitáveis são

$$\lambda = \frac{2\pi r}{m_l}$$

Fig. 8.25 Duas soluções da equação de Schrödinger para uma partícula em uma trajetória circular (num anel). A circunferência é mostrada como um segmento retilíneo, e os pontos $\phi = 0$ e $\phi = 2\pi$ coincidem. A solução em (a) é inaceitável, pois não é unívoca. Além disso, nos circuitos sucessivos, a função interfere destrutivamente em si mesma e não sobrevive. A solução em (b) é aceitável, pois é unívoca, e nos circuitos sucessivos ela se reproduz.

em que m_l é a notação habitual para este número quântico, assumindo valores inteiros, entre os quais o 0. O valor $m_l = 0$ corresponde a $\lambda = \infty$; uma "onda" de comprimento de onda infinito tem altura constante para todos os valores de ϕ. O momento angular está, portanto, limitado aos valores

$$J_z = \pm \frac{hr}{\lambda} = \frac{m_l hr}{2\pi r} = \frac{m_l h}{2\pi}$$

em que m_l pode assumir valores inteiros positivos ou negativos. Isto é,

$$J_z = m_l \hbar \qquad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \tag{8.37}$$

Momento angular de uma partícula sobre um anel

Os valores positivos de m_l correspondem à rotação no sentido horário em torno do eixo dos z (olhando-se na direção dos z, Fig. 8.26). Os valores negativos de m_l correspondem à rotação anti-horária em torno do z. Vem então que a energia, pela Eq. 8.36, está limitada aos valores

$$E=\frac{J_z^2}{2I}=\frac{m_l^2\hbar^2}{2I} \qquad \text{Níveis de energia de uma partícula sobre um anel} \qquad (8.38a)$$

Veremos brevemente que as funções de onda correspondentes normalizadas são

$$\psi_{m_l}(\phi)=\frac{e^{im_l\phi}}{(2\pi)^{1/2}} \qquad \text{Funções de onda de uma partícula sobre um anel} \qquad (8.38b)$$

A função de onda com $m_l = 0$ é $\psi_0(\phi) = 1/(2\pi)^{1/2}$ e tem o mesmo valor em todos os pontos do círculo.

Chegamos a algumas conclusões sobre o movimento de rotação unindo as noções clássicas com a relação de de Broglie. Este procedimento pode ter muita utilidade no estabelecimento da forma geral das soluções apropriadas para um sistema quântico (e, como neste caso, para a determinação exata das energias). Entretanto, para assegurar que a solução obtida é a correta, e para adquirir prática na resolução de problemas mais complexos, nos quais este procedimento menos formal não é adequado, necessitamos resolver explicitamente a equação de Schrödinger correspondente. A resolução formal é descrita na *Justificativa* seguinte.

Fig. 8.26 O momento angular de uma partícula confinada em um plano pode ser representado por um vetor de comprimento $|m_l|$ unidades ao longo do eixo z e com uma orientação que indica o sentido do movimento da partícula. O sentido é dado pela regra da mão direita.

Justificativa 8.3 *As energias e funções de onda de uma partícula em um anel*

O hamiltoniano de uma partícula de massa m em um plano (com $V = 0$) coincide com o que é dado na Eq. 8.9:

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)$$

e a equação de Schrödinger é $\hat{H}\psi = E\psi$, com a função de onda dependendo do ângulo ϕ. É sempre uma boa ideia adotar coordenadas que reflitam a simetria do sistema. Por isso, vamos adotar as coordenadas r e ϕ (Fig. 8.27), com $x = r\cos\phi$ e $y = r\,\mathrm{sen}\,\phi$. Depois da manipulação habitual, podemos escrever

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}=\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \qquad (8.39)$$

Entretanto, como, no caso que estamos vendo, o raio da trajetória é fixo, as derivadas em relação a r são nulas. O hamiltoniano então fica

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\frac{d^2}{d\phi^2}$$

O momento de inércia $I = mr^2$ apareceu naturalmente, e $\hat{H}$ se transforma em

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2I}\frac{d^2}{d\phi^2} \qquad (8.40)$$

e a equação de Schrödinger é

$$\frac{d^2\psi}{d\phi^2}=-\frac{2IE}{\hbar^2}\psi \qquad (8.41)$$

As soluções gerais desta equação, normalizadas, são

$$\psi_{m_l}(\phi)=\frac{e^{im_l\phi}}{(2\pi)^{1/2}} \qquad m_l=\pm\frac{(2IE)^{1/2}}{\hbar} \qquad (8.42)$$

O parâmetro m_l é, nesta altura, um simples número adimensional.

Vamos agora escolher as soluções aceitáveis, entre as soluções gerais, impondo à função de onda a condição de ser unívoca. Isto é, a função de onda deve cumprir uma **condição de contorno periódica** de tal modo que $\psi(\phi + 2\pi) = \psi(\phi)$. Entrando com esta condição na solução geral, encontramos

$$\psi_{m_l}(\phi+2\pi)=\frac{e^{im_l(\phi+2\pi)}}{(2\pi)^{1/2}}=\frac{e^{im_l\phi}e^{2\pi im_l}}{(2\pi)^{1/2}}=\psi_{m_l}(\phi)e^{2\pi im_l}$$

Uma vez que $e^{i\pi} = -1$, esta relação é equivalente a

$$\psi_{m_l}(\phi+2\pi)=(-1)^{2m_l}\psi_{m_l}(\phi) \qquad (8.43)$$

Fig. 8.27 As coordenadas cilíndricas z, r e ϕ apropriadas para a resolução de problemas com simetria cilíndrica. A figura refere-se a uma partícula confinada ao plano xy, no qual somente r e ϕ podem variar.

Como devemos ter $(-1)^{2m_l} = 1$, o expoente $2m_l$ deve ser um inteiro par, positivo ou negativo (incluindo o 0); portanto, m_l deve ser um inteiro: $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$ Portanto, as energias correspondentes são as dadas pela Eq. 8.38a, com $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$

(b) Quantização da rotação

Podemos resumir da forma seguinte as conclusões obtidas até agora. A energia está quantizada e restrita aos valores dados pela Eq. 8.38a ($E = m_l^2\hbar^2/2I$). A ocorrência de m_l na segunda potência mostra que a energia da rotação é independente do sentido da rotação (do sinal de m_l), como é fisicamente razoável. Em outras palavras, estados com um certo valor de $|m_l|$ são duplamente degenerados, exceto quando $m_l = 0$, que corresponde a um estado não degenerado. Embora este resultado tenha sido deduzido para a rotação de uma partícula puntiforme, ele também se aplica à rotação de qualquer corpo de momento de inércia I em torno de um eixo.

Um breve comentário
A função complexa $e^{im_l\phi}$ não tem nós; entretanto, ela pode ser escrita como $\cos m_l\phi + i \operatorname{sen} m_l\phi$, e as componentes real ($\cos m_l\phi$) e imaginária ($\operatorname{sen} m_l\phi$) têm nós.

Vimos também que o momento angular é quantizado e restrito aos valores dados pela Eq. 8.37 ($J_z = m_l\hbar$). O aumento do momento angular com o aumento de m_l está associado ao aumento do número de nós das partes real e imaginária da função de onda: o comprimento de onda diminui escalonadamente à medida que $|m_l|$ aumenta, de modo que o momento com que a partícula se desloca em torno do anel aumenta também (Fig. 8.28). Como se mostra na *Justificativa* seguinte, a mesma conclusão aparece mais formalmente quando se usam as relações entre os autovalores e os valores dos observáveis que vimos na Seção 7.5.

$|m_l| = 2$

$|m_l| = 1$

$m_l = 0$

Fig. 8.28 Parte real das funções de onda de uma partícula sobre uma trajetória circular. À medida que os comprimentos de onda diminuem, o módulo do momento angular em relação ao eixo dos z aumenta por intervalos uniformes de $\hbar$.

Justificativa 8.4 *A quantização do momento angular*

Ao discutirmos o movimento de translação em uma dimensão, vimos que os sinais opostos das funções de onda e^{ikx} e e^{-ikx} correspondiam a direções opostas do movimento. Vimos também que o momento linear tinha valores dados pelos autovalores do operador do momento linear. As mesmas conclusões valem para o caso da rotação, e a elas podemos chegar por intermédio dos autovalores do operador momento angular. Na mecânica clássica, o momento angular orbital l_z em torno do eixo dos z se define por

$$l_z = xp_y - yp_x \qquad \text{Definição de momento angular} \qquad (8.44)$$

em que p_x é a componente do momento linear paralela ao eixo dos x, e p_y a componente paralela ao eixo dos y.

Os operadores correspondentes às duas componentes do momento linear estão na Eq. 7.29, de modo que o operador do momento angular em torno do eixo dos z, que vamos simbolizar por $\hat{l}_z$, é

$$\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \qquad \text{Operador de momento angular} \qquad (8.45)$$

Em termos das coordenadas r e ϕ, esta equação fica

$$\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\phi} \qquad \text{Operador de momento angular (forma polar)} \qquad (8.46)$$

Conhecido o operador do momento angular, podemos achar os autovalores da função de onda da Eq. 8.42. Desprezando a constante de normalização, encontramos

$$\hat{l}_z\psi_{m_l} = \frac{\hbar}{i}\frac{d\psi_{m_l}}{d\phi} = im_l\frac{\hbar}{i}e^{im_l\phi} = m_l\hbar\psi_{m_l} \qquad (8.47)$$

Ou seja, ψ_{m_l} é uma autofunção do operador $\hat{l}_z$ e corresponde ao momento angular $m_l\hbar$. Quando m_l é positivo, o momento angular é positivo (tem o sentido horário, visto de baixo para cima); quando m_l é negativo, o momento angular é negativo (tem o sentido anti-horário, visto de baixo para cima). Estas características são a origem da representação vetorial do momento angular, na qual o módulo do momento é representado pelo comprimento de um vetor e a direção do movimento pela sua orientação (Fig. 8.29).

Um breve comentário
O momento angular em três dimensões é definido como

$$l = r \times p = \begin{vmatrix} i & j & k \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} = (yp_z - zp_y)i - (xp_z - zp_x)j + (xp_y - yp_x)k$$

em que i, j e k são vetores unitários apontando no sentido positivo dos eixos x, y e z. Segue que a componente z do momento angular tem um módulo que é dado pela Eq. 8.44. Para mais informações sobre vetores, veja a *Revisão de matemática 5* que se segue ao Capítulo 9.

Para localizar a partícula, dada a sua função de onda pela Eq. 8.42, calculamos a densidade de probabilidade:

$$\psi_{m_l}^*\psi_{m_l} = \left(\frac{e^{im_l\phi}}{(2\pi)^{1/2}}\right)^*\left(\frac{e^{im_l\phi}}{(2\pi)^{1/2}}\right) = \left(\frac{e^{-im_l\phi}}{(2\pi)^{1/2}}\right)\left(\frac{e^{im_l\phi}}{(2\pi)^{1/2}}\right) = \frac{1}{2\pi}$$

Como esta densidade de probabilidade é independente de ϕ, a probabilidade de localizar a partícula num ponto qualquer da sua trajetória também é independente de ϕ (Fig. 8.30). Então, a posição da partícula é inteiramente indeterminada, e o conhecimento exato do momento angular elimina a possibilidade do conhecimento dessa posição. O momento angular e a coordenada angular são um par de observáveis complementares (no sentido definido na Seção 7.6), e a impossibilidade de conhecer ambos com precisão arbitrária é outro exemplo do princípio da incerteza.

Momento angular

Fig. 8.29 As ideias básicas para a representação vetorial do momento angular. O módulo do momento angular é representado pelo comprimento do vetor, e a orientação do movimento no espaço (o sentido da rotação) pela orientação do vetor (usando a regra da mão direita).

8.7 Rotação em três dimensões: a partícula em uma esfera

Pontos fundamentais (a) A função de onda de uma partícula sobre uma superfície de uma esfera deve satisfazer simultaneamente a duas condições de contorno periódicas. (b) A energia e o momento angular de uma partícula sobre uma esfera são quantizados. (c) A quantização do espaço é a restrição de a componente do momento angular em torno de um eixo ter valores discretos. (d) O modelo vetorial do momento angular usa diagramas para representar os estados de momento angular de uma partícula em rotação.

Consideremos agora uma partícula de massa m que se desloca livremente sobre a superfície de uma esfera de raio r. Utilizaremos os resultados deste cálculo ao analisarmos os estados dos elétrons nos átomos e em pequenos agrupamentos de átomos e a rotação das moléculas. A função de onda deve ser unívoca em toda a trajetória traçada sobre a superfície da esfera, em torno dos polos e paralelamente ao equador, de modo que haja uma segunda condição de contorno periódica e, portanto, um segundo número quântico (Fig. 8.31).

$\psi^*\psi$

Re ψ

Im ψ

Função de onda, ψ

0

Ângulo, ϕ

2π

2π 0 ϕ

Fig. 8.30 A densidade de probabilidade de uma partícula em um estado de momento angular definido é uniforme, de modo que a probabilidade de encontrar a partícula em qualquer ponto do anel é constante.

(a) A equação de Schrödinger

O hamiltoniano para o movimento em três dimensões é (Tabela 7.1)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V \qquad \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \tag{8.48}$$

O símbolo ∇^2 é uma abreviação conveniente para a soma das três derivadas segundas. É conhecido como o **laplaciano** e se lê ou "del dois" ou "nabla dois". Para a partícula confinada em movimento livre sobre a superfície de uma esfera, $V = 0$ e o raio r é uma constante. A função de onda é função da **colatitude**, θ, e do **azimute**, ϕ (Fig. 8.32), e escrevemos $\psi(\theta,\phi)$. A equação de Schrödinger é

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = E\psi \tag{8.49}$$

Como mostrado na *Justificativa* seguinte, esta equação diferencial parcial pode ser simplificada pelo procedimento da separação de variáveis (*Revisão de matemática 4*), quando se exprime a função de onda (com r constante) na forma do produto

Separação de variáveis

$$\psi(\theta,\phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi) \tag{8.50}$$

em que Θ é função de θ e Φ função de ϕ.

θ

ϕ

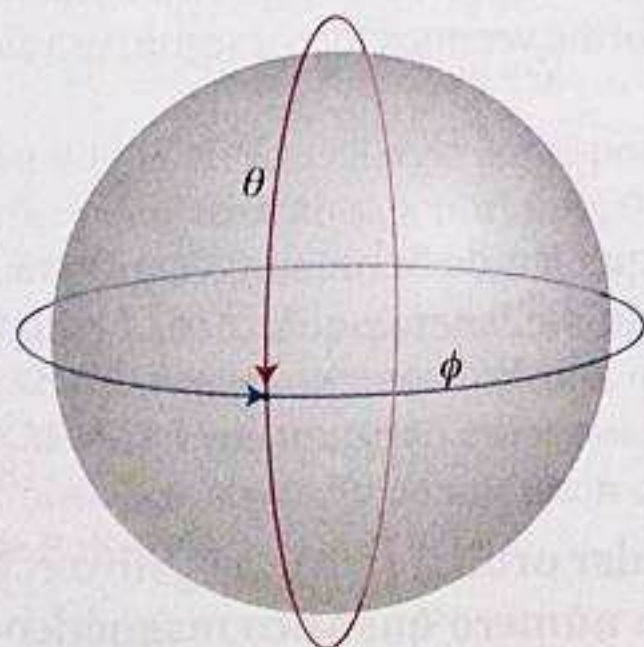



Fig. 8.31 A função de onda de uma partícula sobre a superfície de uma esfera deve satisfazer a duas condições de contorno periódicas. Estas exigências levam a dois números quânticos para os estados do respectivo momento angular.

z

θ

ϕ

r

x

y

Fig. 8.32 Coordenadas esféricas. Para uma partícula ligada à superfície da esfera, só variam a colatitude, θ, e o azimute, ϕ.

Justificativa 8.5 *O método da separação de variáveis aplicado à partícula sobre uma esfera*

O laplaciano em coordenadas esféricas é

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\Lambda^2 \qquad \text{laplaciano} \tag{8.51a}$$

em que o **legendriano**, Λ^2, é

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\text{sen}^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\text{sen}\,\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}\text{sen}\,\theta\frac{\partial}{\partial \theta} \qquad \text{legendriano} \tag{8.51b}$$

Como r é constante, desaparecem do laplaciano os termos com as derivadas em relação a r, e a equação de Schrödinger simplifica-se para

$$\frac{1}{r^2}\Lambda^2\psi = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi$$

ou, como $I = mr^2$,

$$\Lambda^2\psi = -\varepsilon\psi \qquad \varepsilon = \frac{2IE}{\hbar^2}$$

Para verificar se esta equação é separável, substituímos $\psi = \Theta\Phi$:

$$\frac{1}{\text{sen}^2\theta}\frac{\partial^2(\Theta\Phi)}{\partial\phi^2} + \frac{1}{\text{sen}\,\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\text{sen}\,\theta\frac{\partial(\Theta\Phi)}{\partial\theta} = -\varepsilon\Theta\Phi$$

Como as funções Θ e Φ são funções de apenas uma variável, as derivadas parciais tornam-se derivadas ordinárias:

$$\frac{\Theta}{\text{sen}^2\theta}\frac{\text{d}^2\Phi}{\text{d}\phi^2} + \frac{\Phi}{\text{sen}\,\theta}\frac{\text{d}}{\text{d}\theta}\text{sen}\,\theta\frac{\text{d}\Theta}{\text{d}\theta} = -\varepsilon\Theta\Phi$$

A divisão desta expressão por $\Theta\Phi$ e a multiplicação por $\text{sen}^2\theta$ levam a

$$\frac{1}{\Phi}\frac{\text{d}^2\Phi}{\text{d}\phi^2} + \frac{\text{sen}\,\theta}{\Theta}\frac{\text{d}}{\text{d}\theta}\text{sen}\,\theta\frac{\text{d}\Theta}{\text{d}\theta} + \varepsilon\,\text{sen}^2\theta = 0$$

O primeiro termo do primeiro membro depende somente de ϕ e os dois termos restantes dependem somente de θ. Encontramos situação análoga ao analisarmos o problema de uma partícula sobre uma superfície plana (Justificativa 8.2), e graças ao mesmo raciocínio a equação pode ser separada. Assim, o primeiro termo é igualado a uma constante numérica $-m_l^2$ (esta constante tem esta forma pelo desenvolvimento, já conhecido, do que virá a seguir); as equações separadas são

$$\frac{1}{\Phi}\frac{\text{d}^2\Phi}{\text{d}\phi^2} = -m_l^2 \qquad \frac{\text{sen}\,\theta}{\Theta}\frac{\text{d}}{\text{d}\theta}\text{sen}\,\theta\frac{\text{d}\Theta}{\text{d}\theta} + \varepsilon\,\text{sen}^2\theta = m_l^2$$

A primeira destas duas equações é a mesma que se encontrou na Justificativa 8.3, de modo que ela tem as mesmas soluções (Eq. 8.42). A segunda é mais complicada de resolver, mas as soluções são bem conhecidas e tabeladas como funções associadas de Legendre. Devido ao comportamento dessas funções, a condição de contorno periódica sobre Θ, que surge da necessidade de a função coincidir em $\theta = 0$ e 2π (o polo norte), leva à introdução de um segundo número quântico, l, que identifica as soluções aceitáveis. A presença do número quântico m_l na segunda equação faz com que, conforme veremos logo a seguir, os valores aceitáveis de m_l sejam restritos pelo valor de l.

Tabela 8.2 Os harmônicos esféricos

l	m_l	$Y_{l,ml}(\theta,\phi)$
0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
1	0	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\cos\theta$
	±1	$\mp\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2}\text{sen}\,\theta\,e^{\pm i\phi}$
2	0	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2}(3\cos^2\theta - 1)$
	±1	$\mp\left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2}\cos\theta\,\text{sen}\,\theta\,e^{\pm i\phi}$
	±2	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2}\text{sen}^2\theta\,e^{\pm 2i\phi}$
3	0	$\left(\frac{7}{16\pi}\right)^{1/2}(5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$
	±1	$\mp\left(\frac{21}{64\pi}\right)^{1/2}(5\cos^2\theta - 1)\text{sen}\,\theta\,e^{\pm i\phi}$
	±2	$\left(\frac{105}{32\pi}\right)^{1/2}\text{sen}^2\theta\cos\theta\,e^{\pm 2i\phi}$
	±3	$\mp\left(\frac{35}{64\pi}\right)^{1/2}\text{sen}^3\theta\,e^{\pm 3i\phi}$

Os harmônicos esféricos são ortogonais e normalizados no seguinte sentido:

$$\int_0^\pi\int_0^{2\pi} Y_{l',m_l'}(\theta,\phi)^* Y_{l,m_l}(\theta,\phi)\,\text{sen}\,\theta\,\text{d}\theta\,\text{d}\phi = \delta_{l'l}\delta_{m_l'm_l}$$

Uma importante "integral tripla" é

$$\int_0^\pi\int_0^{2\pi} Y_{l'',m_l''}(\theta,\phi)^* Y_{l',m_l'}(\theta,\phi) Y_{l,m_l}(\theta,\phi)\,\text{sen}\,\theta\,\text{d}\theta\,\text{d}\phi$$

$$= 0 \qquad \text{a menos que} \qquad m_l'' = m_l' + m_l$$

e possamos formar um triângulo com lados de comprimentos l'', l' e l (tal como 1, 2 e 3 ou 1, 1 e 1, mas não 1, 2 e 4).

Como vimos na Justificativa 8.5, a resolução da equação de Schrödinger mostra que as funções de onda aceitáveis são especificadas por dois números quânticos l e m_l, que estão restritos aos valores

$$l = 0, 1, 2, \ldots \qquad m_l = l, l-1, \ldots, -l \tag{8.52}$$

Observe que o **número quântico de momento angular orbital** l é não negativo e, para um dado valor de l, há $2l + 1$ valores permitidos do **número quântico magnético**, m_l. As funções de onda normalizadas são comumente simbolizadas por $Y_{l,m_l}(\theta,\phi)$ e são chamadas de **harmônicos esféricos** (Tabela 8.2).

A Fig. 8.33 é uma representação dos harmônicos esféricos, para $l = 0$ até 4 e $m_l = 0$, que enfatiza como o número de nós angulares (as posições em que a função de onda passa pelo zero) aumenta quando o valor de l aumenta. Não existem nós angulares em torno do eixo z para funções com $m_l = 0$, o que corresponde a não existir nenhuma

componente do momento angular orbital em torno do eixo. A Fig. 8.34 mostra, em mais detalhes, a distribuição das funções de onda em função do momento angular. Nesta representação, o valor de $|Y_{l,m_l}|^2$ em cada valor de θ e ϕ é proporcional à distância entre a superfície e a origem. Observe como, para um dado valor de l, a posição mais provável da partícula migra na direção do plano xy quando o valor de $|m_l|$ aumenta.

Deduz-se também, da equação de Schrödinger, que a energia E da partícula está restrita aos valores

$$E = l(l+1)\frac{\hbar}{2I} \qquad l = 0, 1, 2, \ldots \qquad \text{Níveis de energia de uma partícula sobre uma esfera} \qquad (8.53)$$

Vemos que a energia está quantizada e é independente de m_l. Como há $2l + 1$ funções de onda diferentes (uma para cada m_l) para cada valor da energia, conclui-se que um nível com o número quântico l tem uma degenerescência da ordem de $2l + 1$.

(b) Momento angular

A energia de uma partícula em rotação está classicamente relacionada ao seu momento angular J por $E = J^2/2I$. Então, comparando-se esta equação com a Eq. 8.53, podemos deduzir que, em virtude de a energia ser quantizada, também o módulo do momento angular está quantizado e restrito aos valores

$$\{l(l+1)\}^{1/2}\hbar \qquad l = 0, 1, 2 \ldots \qquad \text{Módulo do momento angular} \qquad (8.54a)$$

Já vimos (na rotação em um plano) que o momento angular em torno do eixo dos z é quantizado e tem os valores

$$m_l\hbar \qquad m_l = l, l-1, \ldots, -l \qquad \text{Componente } z \text{ do momento angular} \qquad (8.54b)$$

O fato de o número de nós em $\psi_{l,m_l}(\theta,\phi)$ aumentar com l reflete o fato de que quanto maior o momento angular, mais elevada a energia cinética e, portanto, maior a curvatura da função de onda. Também podemos ver que os estados que correspondem a um momento angular elevado em torno do eixo dos z são aqueles em que a maioria das linhas nodais corta o equador da esfera. Uma energia cinética elevada, neste caso, provém do movimento paralelo ao equador, pois a curvatura das funções de onda é mais acentuada nesta direção.

• Uma breve ilustração

Em determinadas circunstâncias, a partícula sobre uma esfera é um modelo razoável para a descrição da rotação de moléculas diatômicas. Considere, por exemplo, a rotação de uma molécula de $^1H^{127}I$. Devido à grande diferença de massas atômicas, é apropriado considerar o átomo de ^1H descrevendo uma órbita estacionária em torno do átomo de ^{127}I a uma distância de 160 pm, o comprimento da ligação de equilíbrio. O momento de inércia do $^1H^{127}I$ é então $I = m_H r^2 = 4{,}288 \times 10^{-47}$ kg m^2. Conclui-se então que

$$\frac{\hbar^2}{2I} = \frac{(1{,}054\ 57 \times 10^{-34}\ \text{J s})^2}{2 \times (4{,}288 \times 10^{-47}\ \text{kg m}^2)} = 1{,}297 \times 10^{-22}\ \text{J}$$

ou 0,1297 zJ. Esta energia corresponde a 78,09 J mol^{-1}. Da Eq. 8.53, os primeiros níveis de energia de rotação são, portanto, 0 ($l = 0$), 0,2594 zJ ($l = 1$), 0,7782 zJ ($l = 2$) e 1,556 zJ ($l = 3$). As degenerescências desses níveis são, respectivamente (a partir de $2l + 1$), 1, 3, 5 e 7, e os módulos do momento angular das moléculas são (pela Eq. 8.54a) 0, $2^{1/2}\hbar$, $6^{1/2}\hbar$ e $(12)^{1/2}\hbar$. Segue, do nosso cálculo, que os níveis $l = 0$ e $l = 1$ estão separados por $\Delta E =$ 0,2594 zJ. Uma transição entre esses dois níveis rotacionais da molécula pode ocorrer pela emissão ou absorção de um fóton com uma frequência dada pela condição de frequência de Bohr (Eq. 7.14):

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{2{,}594 \times 10^{-22}\ \text{J}}{6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J s}} = 3{,}915 \times 10^{11}\ \text{Hz} = 391{,}5\ \text{GHz}$$

A radiação com esta frequência pertence à região de micro-ondas do espectro eletromagnético, de modo que a espectroscopia de micro-ondas é um método adequado para o estudo das rotações das moléculas. Como as energias de transição dependem do momento de inércia, a espectroscopia de micro-ondas é uma técnica muito precisa para a determinação dos comprimentos das ligações. Os espectros rotacionais serão analisados no Capítulo 12. ●

Um breve comentário

As componentes real e imaginária da componente Φ das funções de onda $e^{im_l\phi} = \cos m_l\phi + i \operatorname{sen} m_l\phi$ têm, cada uma delas, $|m_l|$ nós angulares. Entretanto, estes nós não são vistos quando o gráfico é feito para a densidade de probabilidade, pois, neste caso, $|e^{im_l\phi}|^2 = 1$.

$l = 0,\ m_l = 0$

$l = 1,\ m_l = 0$

$l = 2,\ m_l = 0$

$l = 3,\ m_l = 0$

$l = 4,\ m_l = 0$

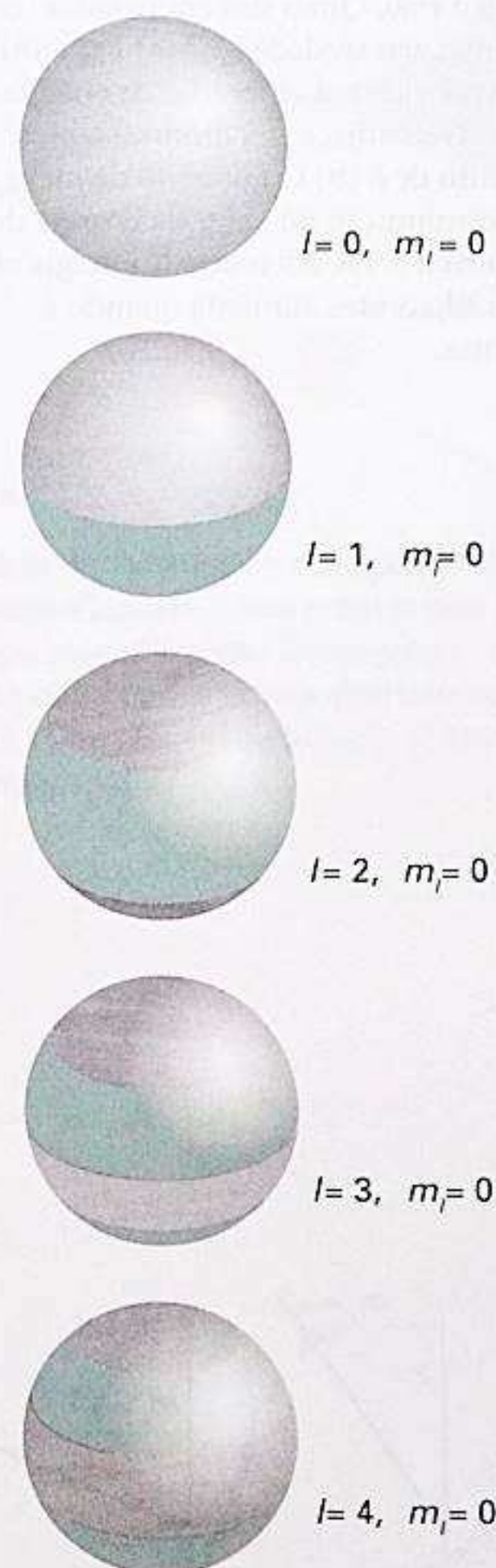



Fig. 8.33 Representação das funções de onda de uma partícula sobre a superfície de uma esfera que realça a localização dos nós angulares: a mudança do sombreado de claro para escuro corresponde à mudança no sinal da função de onda. Observe que o número de nós aumenta com o aumento do número quântico l. Todas as funções de onda correspondem a $m_l = 0$. Qualquer trajetória em torno do eixo dos z não passa por qualquer nó.

Fig. 8.34 Uma representação mais completa das funções de onda para $l = 0, 1, 2$ e 3. A distância de um ponto na superfície até a origem é proporcional ao quadrado do módulo da amplitude da função de onda naquele ponto.

InterAtividade Faça o gráfico da variação dos dez primeiros níveis de energia de uma partícula numa esfera *contra* o raio. Quais dos enunciados seguintes são verdadeiros? (a) Para um dado valor de r, a separação de energia entre níveis adjacentes diminui com o aumento de l; (b) O aumento de r leva a uma diminuição no valor da energia de cada nível; (c) A diferença de energia entre níveis adjacentes aumenta quando r aumenta.

$l = 0$

$l = 1$

$l = 2$

$l = 3$

$|m_l| = 0$ 1 2 3

$m_l = +2$ z $m_l = +1$ $m_l = 0$ $m_l = -1$ $m_l = -2$

Fig. 8.35 Orientações permitidas do momento angular com $l = 2$. Veremos, logo adiante, que esta representação é um tanto falsa, pois a orientação azimutal do vetor (isto é, o ângulo em relação a z) é indeterminada.

Exercício proposto 8.8 Repita o cálculo para uma molécula de $^2H^{127}I$ (o comprimento da ligação é igual ao da molécula $^1H^{127}I$).

[As energias são menores por um fator de dois; mesmos valores de momento angular e número de componentes]

(c) Quantização espacial

O fato de m_l estar restrito aos valores $l, l-1, ..., -l$, para um dado valor de l, significa que a componente do momento angular sobre o eixo dos z só pode assumir um dos $2l+1$ valores. Se o momento angular for representado por um vetor com o comprimento proporcional ao seu módulo (isto é, com $\{l(l+1)\}^{1/2}$ unidades de comprimento), então, para representar corretamente o valor da componente do momento angular, o vetor deve estar orientado de modo que sua projeção sobre o eixo dos z tenha o comprimento de m_l unidades. Em termos clássicos, esta restrição significa que o plano de rotação da partícula só pode ter uma faixa discreta de orientações (Fig. 8.35). Esta notável conclusão mostra que as orientações de um corpo em rotação são quantizadas.

O resultado da mecânica quântica de que um corpo em rotação não pode ter uma orientação arbitrária em relação a um determinado eixo (por exemplo, o eixo definido pela direção de um campo elétrico ou de um campo magnético externos) é chamado de **quantização espacial**. Ele já tinha sido observado experimentalmente por Otto Stern e Walther Gerlach, em 1921, os quais fizeram a experiência de que um feixe de átomos de prata passava através de um campo magnético não homogêneo (Fig. 8.36). A ideia da experiência era que um corpo eletricamente carregado e também em rotação comportava-se como um ímã e interagia com o campo magnético aplicado. De acordo com a mecânica clássica, como o momento angular tinha qualquer orientação, o ímã constituído pelo corpo podia tomar qualquer orientação no campo. Como a direção da força sobre o ímã, proveniente do campo magnético não uniforme, depende da orientação do ímã, a física clássica prevê

que o feixe de átomos que passa pelo campo deve se alargar numa ampla e contínua faixa de orientações. Aparentemente, Stern e Gerlach tinham confirmado essas previsões. No entanto, o experimento era de difícil execução, pois as colisões entre os átomos no feixe escurecem as bandas. Quando o experimento foi realizado com um feixe de intensidade muito baixa (de modo que as colisões fossem menos frequentes), eles observaram bandas discretas, conforme a mecânica quântica foi, no devido momento, capaz de explicar.

(a)

(b)

(c)

Fig. 8.36 (a) Montagem da experiência de Stern-Gerlach: o ímã proporciona um campo magnético não homogêneo. (b) O efeito que se espera classicamente. (c) O efeito observado usando-se átomos de prata.

(d) O modelo vetorial

Em toda a exposição anterior nos referimos à componente z do momento angular (a componente em relação a um eixo arbitrário, que se identificou por z) e não fizemos nenhuma referência às componentes x e y (as componentes em relação a dois eixos perpendiculares a z). A razão desta omissão é encontrada examinando os operadores das três componentes, cada um deles dado por uma expressão semelhante àquela da Eq. 8.45:

$$\hat{l}_x = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) \qquad \hat{l}_y = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) \qquad \hat{l}_z = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \tag{8.55}$$

Operadores de momento angular

Na demonstração solicitada no Problema 8.27, verifica-se que esses três operadores não são mutuamente comutativos:

$$[\hat{l}_x,\hat{l}_y] = \mathrm{i}\hbar\hat{l}_z \qquad [\hat{l}_y,\hat{l}_z] = \mathrm{i}\hbar\hat{l}_x \qquad [\hat{l}_z,\hat{l}_x] = \mathrm{i}\hbar\hat{l}_y \tag{8.56a}$$

Relações de comutação de momento angular

Portanto, não podemos especificar mais de uma componente do momento angular (a menos de $l = 0$). Em outras palavras, l_x, l_y e l_z são observáveis complementares. Por outro lado, o operador para o quadrado da magnitude do momento angular é

$$\hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2 = \hbar^2\Lambda^2 \tag{8.56b}$$

em que Λ^2 é o legendriano na Eq. 8.51b. Este operador não comuta com todas as três componentes:

$$[\hat{l}^2, \hat{l}_q] = 0 \qquad q = x, y, \text{e } z \tag{8.56c}$$

(Veja o Problema 8.29.) Portanto, embora possamos especificar a magnitude do momento angular e qualquer uma das suas componentes, se l_z for conhecido, é impossível atribuir valores às duas outras componentes. Assim, a ilustração da Fig. 8.35, que é resumida na Fig. 8.37a, dá uma impressão falsa do estado do sistema, pois sugere valores definidos das componentes x e y do momento angular. É preciso ter uma imagem melhor que reflita a impossibilidade de obtenção de l_x e l_y, uma vez conhecido l_z.

O **modelo vetorial** do momento angular usa representações como na Fig. 8.37b. Os cones são traçados pelas geratrizes de comprimento $\{l(l+1)\}^{1/2}$ unidades e representam

(a) z, m_l, +2, +1, 0, −1, −2

(b) z, +2, +1, 0, −1, −2

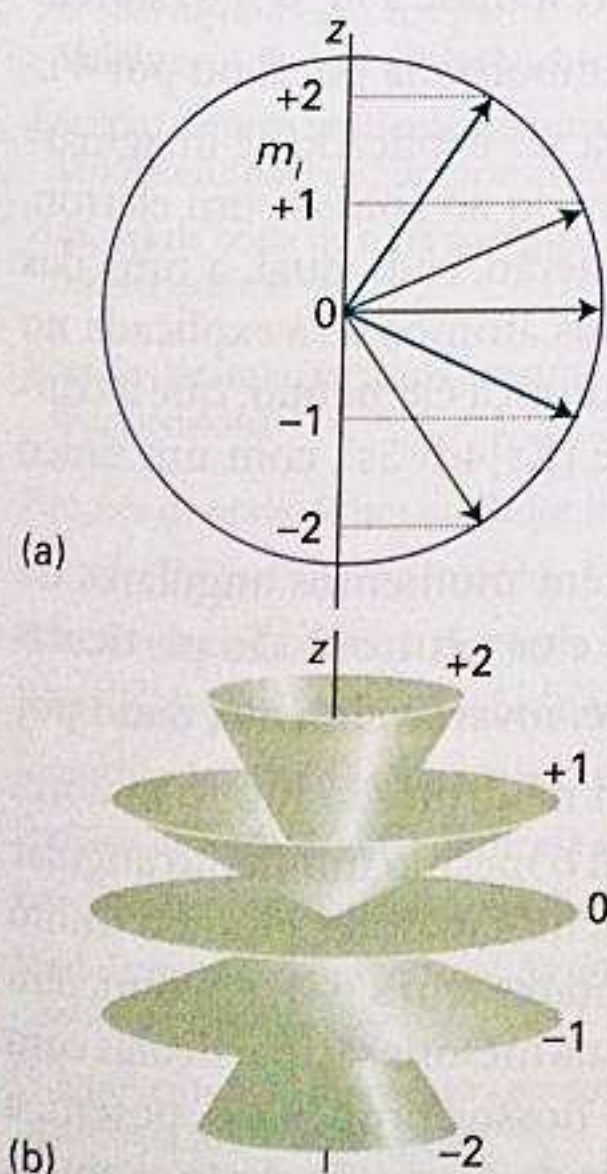
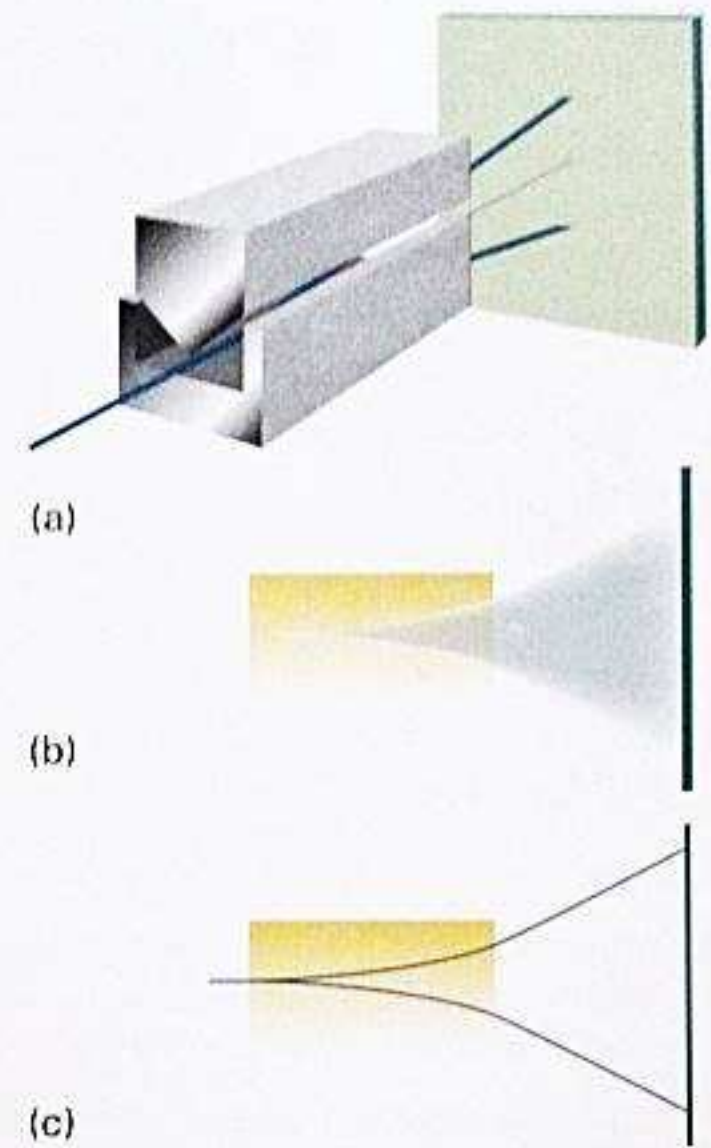



Fig. 8.37 (a) Resumo da Fig. 8.35. Porém, como o azimute do vetor em torno do eixo dos z é indeterminado, a melhor representação é a que está em (b), na qual cada vetor está sobre uma folha de cone com o ângulo do azimute não determinado.

o módulo do momento angular. Cada cone tem uma projeção bem definida (de altura m_l unidades) sobre o eixo dos z, e representa um valor bem determinado de l_z. As projeções l_x e l_y são, porém, indefinidas. Pode-se imaginar que o estado do momento angular seja representado pelo vetor com a sua extremidade em qualquer ponto da boca do cone. Nesta altura da exposição não precisamos imaginar o vetor varrendo cada cone. Este aspecto do modelo será adicionado mais adiante, quando tivermos mais informações sobre suas consequências.

8.8 Spin

Pontos fundamentais O spin é um momento angular intrínseco de uma partícula fundamental. Um férmion é uma partícula com um número quântico do spin semi-inteiro; um bóson é uma partícula com número quântico do spin inteiro. Para um elétron, o número quântico do spin é $s = \frac{1}{2}$. O número quântico magnético do spin é $m_s = s, s-1, \ldots, -s$; para um elétron, $m_s = \pm\frac{1}{2}$.

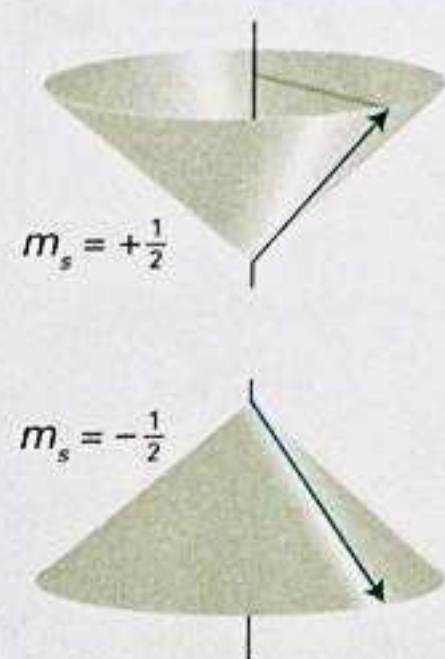
Stern e Gerlach observaram duas bandas de átomos de Ag nas suas experiências. Esta observação parece contradizer uma das predições da mecânica quântica, pois, uma vez que o momento angular l dá origem a $2l + 1$ orientações, só pode haver duas orientações, se $l = \frac{1}{2}$, contrariando a exigência de l ser um inteiro. O conflito foi resolvido pela explicação de que o momento angular observado não era devido ao momento angular orbital (o do movimento do elétron em torno do núcleo), mas sim devido ao movimento do elétron em torno do seu próprio eixo. Este momento angular intrínseco do elétron é o **spin** do elétron. A explicação da existência do spin só foi possível quando Dirac combinou a mecânica quântica com a teoria da relatividade especial, estabelecendo então a teoria da mecânica quântica relativística.

O spin de um elétron não cumpre as mesmas condições de contorno que se impõem sobre uma partícula que gira em torno de um ponto central, e por isso o número quântico do momento angular do spin está sujeito a diferentes restrições. Para distinguir o momento angular do spin do momento angular orbital usamos o **número quântico do spin** s (em lugar de l; como l, o número quântico s é um número não negativo) e m_s, o **número quântico magnético do spin**, para a projeção sobre o eixo dos z. O módulo do momento angular do spin é $\{s(s+1)\}^{1/2}\hbar$ e a componente $m_s\hbar$ está restrita aos $2s + 1$ valores

$$m_s = s, s-1, \ldots -s$$

A análise detalhada do spin de uma partícula é complicada e mostra que não devemos imaginá-lo como se fosse um verdadeiro movimento de rotação. É preferível considerar o "spin" como uma propriedade intrínseca semelhante à massa e à carga. Entretanto, a imagem de um movimento de rotação tem a sua utilidade quando usada com bastante cuidado. Para o elétron, somente um valor de s é permitido, ou seja, $s = \frac{1}{2}$, o que corresponde ao momento angular de módulo $(\frac{3}{4})^{1/2}\hbar = 0{,}866\hbar$. Este momento angular do spin é uma propriedade intrínseca do elétron, assim como a sua massa de repouso e a sua carga. Todo elétron tem exatamente o mesmo valor deste momento angular: o módulo do momento angular do spin de um elétron não pode ser modificado. O spin pode ter $2s + 1 = 2$ diferentes orientações (Fig. 8.38). Uma delas corresponde a $m_s = +\frac{1}{2}$ (simbolizada por α ou por $\uparrow$), e a outra corresponde a $m_s = -\frac{1}{2}$ (simbolizada por β ou por $\downarrow$).

O resultado da experiência de Stern-Gerlach pode agora ser explicado se imaginarmos que cada átomo de Ag tem um momento angular devido ao spin de um elétron, pois os dois feixes de átomos que se observam corresponderão, cada qual, a uma das duas orientações do spin. A razão deste comportamento dos átomos será explicada no Capítulo 9 (mas, provavelmente, já é bem conhecido, da química elementar, que a configuração de um átomo de prata no estado fundamental é [Kr]$4d^{10}5s^1$, com um único elétron desemparelhado externo à camada completa).

Assim como o elétron, outras partículas elementares têm momentos angulares do spin constantes e característicos. Por exemplo, os prótons e os nêutrons são partículas com spin $\frac{1}{2}$ (isto é, $s = \frac{1}{2}$) e o momento angular do spin é, invariavelmente, dado por $(\frac{3}{4})^{1/2}\hbar = 0{,}866\hbar$. Como as massas de um próton ou de um nêutron são muito maiores do que a massa de um elétron, e como as três partículas têm o mesmo momento angular do spin, a imagem clássica que se teria é a de as duas partículas maiores girando muito mais lentamente que o elétron. Algumas partículas elementares têm $s = 1$, e, assim, têm um momento angular intrínseco com o módulo $2^{1/2}\hbar$. Alguns mésons são partículas com spin 1 (como também certos núcleos atômicos). Para os nossos propósitos, porém, a partícula mais importante com o spin 1 é o fóton. A partir da discussão deste capítulo,

$m_s = +\frac{1}{2}$

$m_s = -\frac{1}{2}$

Fig. 8.38 O spin do elétron ($s = \frac{1}{2}$) só pode tomar uma de duas orientações em relação a um certo eixo. Um elétron α (para cima) é um elétron com $m_s = +\frac{1}{2}$; um elétron β (para baixo) é um elétron com $m_s = -\frac{1}{2}$. O vetor que representa o momento angular do spin faz um ângulo de aproximadamente 55° com o eixo dos z (mais exatamente, a metade do ângulo do cone é arccos $(\frac{1}{3}^{1/2})$).

Tabela 8.3 Propriedades dos momentos angulares do elétron

Número quântico	Símbolo[†]	Valores	Específica
Momento angular orbital	l	$0, 1, 2, \ldots$[‡]	Módulo, $\{l(l+1)\}^{1/2}\hbar$
Magnético	m_l	$l, l-1, \ldots, -l$	Componente sobre o eixo z, $m_l\hbar$
Spin	s	$\frac{1}{2}$	Módulo, $\{s(s+1)\}^{1/2}\hbar$
Magnético de spin	m_s	$\pm\frac{1}{2}$	Componente sobre o eixo z, $m_s\hbar$
Total*	j	$l+s, l+s-1, \ldots, \lvert l-s \rvert$	Módulo, $\{j(j+1)\}^{1/2}\hbar$
Magnético total	m_j	$j, j-1, \ldots, -j$	Componente sobre o eixo z, $m_j\hbar$

*Para combinar dois momentos angulares, use as séries de Clebsch–Gordan (Seção 9.10a):
$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \ldots, |j_1 - j_2|$

[†]Para sistemas de muitos elétrons, os números quânticos são simbolizados por letras maiúsculas (L, M_L, S, M_S, etc.).

[‡]Observe que os números quânticos para módulo (l, s, j, etc.) nunca são negativos.

vemos que o fóton tem massa de repouso nula, carga nula, energia $h\nu$, momento linear h/λ ou $h\nu/c$, momento angular intrínseco de $2^{1/2}\hbar$ e se desloca à velocidade c. Veremos a importância do spin do fóton no próximo capítulo.

As partículas com spin fracionário são denominadas **férmions**, e as que têm spin inteiro (inclusive 0) são denominadas **bósons**. Assim, elétrons e prótons são férmions, e fótons são bósons. É característica muito profunda da natureza a de que todas as partículas elementares que constituem a matéria sejam férmions, enquanto as partículas responsáveis pelas forças que unem os férmions sejam bósons. Os fótons, por exemplo, transmitem a força eletromagnética que une as partículas eletricamente carregadas. A matéria, portanto, é um conjunto de férmions que são mantidos juntos pelas forças transmitidas pelos bósons.

As propriedades de momento angular que desenvolvemos são vistas na Tabela 8.3. Conforme analisado, quando adotamos os números quânticos l e m_l, estamos representando o momento angular orbital (circulação no espaço). Quando usamos s e m_s, representamos momentos angulares do spin (momento angular intrínseco). Quando usamos j e m_j estamos representando um ou outro (ou, em certos casos que veremos no Capítulo 9, uma combinação entre os momentos angulares orbitais e de spin).

Lista das equações importantes

Propriedade	Equação	Comentário
Funções de onda de uma partícula livre unidimensional	$\psi_k = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$	k é uma variável contínua
Energias de uma partícula livre	$E_k = k^2\hbar^2/2m$	k é uma variável contínua
Funções de onda de uma partícula em uma caixa unidimensional de comprimento L	$\psi_n(x) = (2/L)^{1/2}\,\mathrm{sen}(n\pi x/L)$	$n = 1, 2, \ldots$
Energias de uma partícula em uma caixa unidimensional de comprimento L	$E_n = n^2h^2/8mL^2$	$n = 1, 2, \ldots$
Funções de onda de uma partícula em uma caixa bidimensional	$\psi_{n1,n2}(x,y) = \{2/(L_1L_2)^{1/2}\}\,\mathrm{sen}(n_1\pi x/L_1)\mathrm{sen}(n_2\pi y/L_2)$	$n_1 = 1, 2, \ldots, n2 = 1, 2, \ldots$ $0 \le x \le L_1, 0 \le y \le L_2$
Energias de uma partícula em uma caixa bidimensional	$E_{n_1,n_2} = (n^2_1/L^21 + n^2_2/L^2_2)(h^2/8m)$	$n_1 = 1, 2, \ldots, n_2 = 1, 2, \ldots$ $0 \le x \le L_1, 0 \le y \le L_2$
Funções de onda de um oscilador harmônico	$\psi_v(x) = N_vH_v(y)e^{-y^2/2}$, $y = x/\alpha$, $\alpha = (\hbar^2/mk)^{1/4}$	Os polinômios de Hermite $H_v(y)$ estão listados na Tabela 8.1
Energias do oscilador harmônico	$E_v = (v + 1/2)\hbar\omega, \omega = (k_f/m)^{1/2}$	$v = 0, 1, 2, \ldots$
Funções de onda de uma partícula sobre um anel	$\psi_{ml}(\phi) = (1/2\pi)^{1/2}e^{iml\phi}$	$m_l = 0, \pm1, \pm2, \ldots$
Energias de uma partícula sobre um anel	$E = m_l^2\hbar^2/2I$	$I = mr^2$ e $m_l = 0, \pm1, \pm2, \ldots$
Momento angular de uma partícula sobre um anel	$J_z = m_l\hbar$	$m_l = 0, \pm1, \pm2, \ldots$
Funções de onda de uma partícula sobre uma esfera	Harmônicos esféricos: $Y_{l,ml}(\theta,\phi)$	Veja a Tabela 8.2
Energias de uma partícula sobre uma esfera	$E = l(l+1)\hbar^2/2I$	$l = 0, 1, 2, \ldots$
Módulo do momento angular de uma partícula sobre uma esfera	$\{l(l+1)\}^{1/2}\hbar$	$l = 0, 1, 2, \ldots$
Componente z do momento angular de uma partícula sobre uma esfera	$m_l\hbar$	$m_l = l, l-1, \ldots, -l$

Questões teóricas

8.1 Discuta a origem física da quantização da energia para uma partícula confinada a se mover dentro de uma caixa unidimensional ou em um anel.

8.2 Em que aspectos a descrição quântica de um oscilador harmônico se confunde com a descrição clássica para números quânticos elevados?

8.3 Defina, justifique e dê exemplos de energia do ponto zero.

8.4 Discuta as origens físicas do tunelamento na mecânica quântica. Por que o tunelamento é mais provável de ocorrer nos mecanismos de transferência de elétrons e nos processos de transferência de prótons do que nos mecanismos de reações de transferência de grupos, do tipo AB + C → A + BC (em que A, B e C são grupos moleculares grandes)?

8.5 Faça a distinção entre um férmion e um bóson. Dê exemplos de cada tipo de partícula. Quais são as consequências das diferenças entre os dois tipos de partícula?

8.6 Descreva as características que surgem em dimensões em escala nanométrica e que não são encontradas em objetos macroscópicos.

Exercícios

8.1(a) Calcule a separação entre os níveis de energia (a) com $n = 2$ e $n = 1$ e (b) com $n = 6$ e $n = 5$ de um elétron numa caixa de 1,0 nm de comprimento, em joules, quilojoules por mol, elétrons-volt e centímetros recíprocos.

8.1(b) Calcule a separação entre os níveis de energia (a) com $n = 3$ e $n = 1$ e (b) com $n = 7$ e $n = 6$ de um elétron numa caixa de 1,50 nm de comprimento, em joules, quilojoules por mol, elétrons-volt e centímetros recíprocos.

8.2(a) Calcule a probabilidade de encontrar uma partícula entre $0{,}49L$ e $0{,}51L$, numa caixa de comprimento L, quando (a) $n = 1$ e (b) $n = 2$. Admita que a função de onda seja constante no intervalo mencionado.

8.2(b) Calcule a probabilidade de encontrar uma partícula entre $0{,}65L$ e $0{,}67L$, numa caixa de comprimento L, quando (a) $n = 1$ e (b) $n = 2$. Admita que a função de onda seja constante no intervalo mencionado.

8.3(a) Calcule os valores esperados de p e de p^2 de uma partícula no estado $n = 1$, em um poço de potencial quadrado.

8.3(b) Calcule os valores esperados de p e de p^2 de uma partícula no estado $n = 2$, em um poço de potencial quadrado.

8.4(a) Calcule os valores esperados de x e de x^2 de uma partícula no estado $n = 1$, em um poço de potencial quadrado.

8.4(b) Calcule os valores esperados de x e de x^2 de uma partícula no estado $n = 2$, em um poço de potencial quadrado.

8.5(a) Um elétron está confinado em uma caixa quadrada de comprimento L. Qual seria o comprimento da caixa em que a energia do elétron no ponto zero fosse igual à sua energia de repouso, m_ec^2? Expresse a sua resposta em termos do parâmetro $\lambda_C = h/m_ec$, o "comprimento de onda Compton" do elétron.

8.5(b) Repita o Exercício 8.5a para uma partícula geral de massa m em uma caixa cúbica.

8.6(a) Quais as posições mais prováveis de uma partícula em uma caixa de comprimento L, no estado $n = 3$?

8.6(b) Quais as posições mais prováveis de uma partícula em uma caixa de comprimento L, no estado $n = 5$?

8.7(a) Calcule a variação percentual de um certo nível de energia de uma partícula em uma caixa unidimensional quando o comprimento da caixa aumenta de 10%.

8.7(b) Calcule a variação percentual de um certo nível de energia de uma partícula em uma caixa cúbica quando o comprimento da aresta do cubo diminui de 10% em cada direção.

8.8(a) Qual é o valor de n de uma partícula em uma caixa unidimensional tal que a separação entre níveis adjacentes seja igual à energia do movimento térmico ($\frac{1}{2}kT$)?

8.8(b) Uma molécula de nitrogênio está confinada em uma caixa cúbica de volume 1,00 m³. Admitindo que a energia da molécula seja $\frac{3}{2}kT$, a $T = 300$ K, qual o valor de $n = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2}$ para esta partícula nesse estado? Qual a separação entre as energias dos níveis n e $n + 1$? Qual o comprimento de onda de de Broglie?

8.9(a) Calcule a energia do ponto zero de um oscilador harmônico com uma partícula de massa de $2{,}33 \times 10^{-26}$ kg e constante de força de 155 N m^{-1}.

8.9(b) Calcule a energia do ponto zero de um oscilador harmônico com uma partícula com massa de $5{,}16 \times 10^{-26}$ kg e constante de força de 285 N m^{-1}.

8.10(a) Em um oscilador harmônico constituído por uma partícula de massa de $1{,}33 \times 10^{-25}$ kg, a diferença entre os níveis de energia adjacentes é 4,82 zJ. Calcule a constante de força do oscilador.

8.10(b) Em um oscilador harmônico constituído por uma partícula de massa de $2{,}88 \times 10^{-25}$ kg, a diferença entre os níveis de energia adjacentes é 3,17 zJ. Calcule a constante de força do oscilador.

8.11(a) Calcule o comprimento de onda de um fóton capaz de excitar uma transição entre níveis de energia vizinhos de um oscilador harmônico com a massa de um próton (1,0078 m_u) e constante de força 855 N m^{-1}.

8.11(b) Calcule o comprimento de onda de um fóton capaz de excitar uma transição entre níveis de energia vizinhos de um oscilador harmônico cuja massa é a de um átomo de oxigênio (15,9949 m_u) e constante de força 544 N m^{-1}.

8.12(a) A frequência de vibração do H_2 é 131,9 THz. Qual é a frequência vibracional do D_2 (D = ^{2}H)?

8.12(b) A frequência de vibração do H_2 é 131,9 THz. Qual é a frequência vibracional do T_2 (T = ^{3}H)?

8.13(a) Calcule as energias mínimas de excitação (a) de um pêndulo com o comprimento de 1,0 m na superfície da Terra e (b) do balancim de um relógio ($\nu = 5$ Hz).

8.13(b) Calcule as energias mínimas de excitação (a) de um cristal de quartzo de relógio que vibra a 33 kHz e (b) da ligação entre dois átomos de O na molécula de O_2, na qual $k_f = 1177$ N m^{-1}.

8.14(a) Verifique se a função de onda do estado fundamental de um oscilador harmônico linear unidimensional, dada na Tabela 8.1, é uma solução da equação de Schrödinger do oscilador e se a energia correspondente é $\frac{1}{2}\hbar\omega$.

8.14(b) Verifique se a função de onda do primeiro estado excitado de um oscilador harmônico linear unidimensional, dada na Tabela 8.1, é uma solução da equação de Schrödinger do oscilador e se a energia correspondente é $\frac{3}{2}\hbar\omega$.

8.15(a) Localize os nós da função de onda do oscilador harmônico com $v = 4$.

8.15(b) Localize os nós da função de onda do oscilador harmônico com $v = 5$.

8.16(a) Quais são os deslocamentos mais prováveis de um oscilador harmônico com $v = 1$?

8.16(b) Quais são os deslocamentos mais prováveis de um oscilador harmônico com $v = 3$?

8.17(a) Admitindo que as vibrações de uma molécula de $^{35}Cl_2$ são equivalentes às de um oscilador harmônico com a constante de força $k = 329$ N m^{-1}, qual a energia do ponto zero da vibração desta molécula? A massa do átomo de ^{35}Cl é 34,9688 m_u.

8.17(b) Admitindo que as vibrações de uma molécula de $^{14}N_2$ são equivalentes às de um oscilador harmônico com a constante de força $k = 2293{,}8$ N m^{-1}, qual a energia do ponto zero da vibração desta molécula? A massa do átomo de ^{14}N é 14,0031 m_u.

8.18(a) A função de onda, $\psi(\phi)$, do movimento de uma partícula num anel tem a forma $\psi = Ne^{im_l\phi}$. Determine a constante de normalização, N.

8.18(b) Verifique se as funções de onda de uma partícula em um anel circular, com diferentes valores do número quântico m_l, são mutuamente ortogonais.

8.19(a) Calcule a energia de excitação mínima de um próton restrito a girar em um círculo de raio 100 pm em torno de um ponto.

8.19(b) Calcule o valor de $|m_l|$ para o sistema descrito no exercício anterior correspondente a uma energia de rotação equivalente à energia média clássica (que é igual a $\frac{1}{2}kT$) a 25°C.

8.20(a) Determine o número quântico de uma roda de bicicleta de diâmetro igual a 60 cm e massa 1,0 kg quando a bicicleta se desloca a 20 km h^{-1}.

8.20(b) A massa de um disco de vinil é 130 g e seu diâmetro é 30 cm. Sabendo que o momento de inércia de um disco uniforme de massa m e raio r é $I = \frac{1}{2}mr^2$, calcule o número quântico rotacional quando o disco gira a 33 rpm.

8.21(a) O momento de inércia de uma molécula de CH_4 é $5{,}27 \times 10^{-47}$ kg m². Qual é a energia mínima para que ela comece a girar?

8.21(b) O momento de inércia de uma molécula de SF_6 é $3{,}07 \times 10^{-45}$ kg m². Qual é a energia mínima para que ela comece a girar?

8.22(a) Use os dados do Exercício 8.21a para calcular a energia necessária para excitar uma molécula de CH_4 de um estado com $l = 1$ para um estado com $l = 2$.

8.22(b) Use os dados do Exercício 8.21b para calcular a energia necessária para excitar uma molécula de SF_6 de um estado com $l = 2$ para um estado com $l = 3$.

8.23(a) Qual é o módulo do momento angular de uma molécula de CH_4 quando ela gira com sua energia mínima?

8.23(b) Qual é o módulo do momento angular de uma molécula de SF_6 quando ela gira com sua energia mínima?

8.24(a) Esboce, em escala, os diagramas vetoriais que representam os estados (a) $s = \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2}$, (b) $l = 1, m_l = +1$, (c) $l = 2, m_l = 0$.

8.24(b) Esboce o diagrama vetorial de todos os estados permitidos de uma partícula com $l = 6$.

Problemas*

Problemas numéricos

8.1 Calcule a separação entre os dois níveis mais baixos de uma molécula de O_2 numa caixa unidimensional de 5,0 cm de comprimento. Em que valor de n a energia da molécula atinge o valor de $\frac{1}{2}kT$, a 300 K? Qual a separação entre este nível e o que lhe fica imediatamente abaixo?

8.2 A massa que aparece na expressão da frequência de vibração de uma molécula diatômica é a massa efetiva $\mu = m_A m_B/(m_A + m_B)$, em que m_A e m_B são as massas dos átomos. Os seguintes dados dos números de onda (em cm⁻¹) das linhas de absorção de infravermelho são da publicação *Spectra of diatomic molecules*, G. Herzberg, van Nostrand (1950):

$H^{35}Cl$	$H^{81}Br$	HI	CO	NO
2990	2650	2310	2170	1904

Calcule as constantes de força das ligações e ordene-as na ordem da rigidez crescente.

8.3 A rotação da molécula de $^1H^{127}I$ pode ser imaginada como o movimento orbital do átomo de H à distância de 160 pm do átomo de I estacionário. (Este modelo é bastante bom, embora para ser exato tenha que considerar o movimento dos dois átomos em torno do centro de massa do sistema, que é bastante próximo do núcleo do I.) Imaginemos que a rotação se dê num plano. Calcule a energia necessária para excitar a molécula à rotação. Qual é o momento angular mínimo da molécula imediatamente superior a 0?

8.4 Calcule as energias dos quatro primeiros níveis de rotação da molécula de $^1H^{127}I$ livre para girar em três dimensões, com o momento de inércia $I = \mu R^2$, com $\mu = m_H m_I/(m_H + m_I)$ e $R = 160$ pm.

8.5 Use um programa matemático para construir um pacote de ondas para uma partícula girando em um círculo da forma

$$\Psi(\phi,t) = \sum_{m_l=0}^{m_{l,\text{máx}}} c_{m_l}\, e^{i(m_l\phi - E_{m_l}t/\hbar)} \qquad E_{m_l} = m_l^2\hbar^2/2I$$

com coeficientes c de sua escolha (por exemplo, todos iguais). Explore como o pacote migra sobre o anel, mas se espalha com o tempo.

8.6 Use um programa matemático para construir um pacote de ondas de um oscilador harmônico da forma

$$\Psi(x,t) = \sum_{v=0}^{N} c_v \psi_v(x) e^{iE_v t/\hbar}$$

em que as funções de onda e energias são as de um oscilador harmônico e com coeficientes c de sua escolha (por exemplo, todos iguais). Explore como o pacote de ondas oscila.

Problemas teóricos

8.7 Admita que todas as moléculas de 1,0 mol de um gás perfeito ocupam o menor nível de energia de uma caixa cúbica. Quanto trabalho deve ser feito para variar o volume da caixa de ΔV? O trabalho seria diferente se todas as moléculas ocupassem um estado com $n \neq 1$? Qual é a relevância desta discussão para o trabalho de expansão discutido no Capítulo 2? Você pode identificar uma distinção entre expansão adiabática e expansão isotérmica?

8.8 Deduza a Eq. 8.19a, a expressão para a probabilidade de transmissão, e mostre que quando $\kappa L \gg 1$ ela se reduz à Eq. 8.19b.

8.9‡ Considere o espaço unidimensional no qual uma partícula pode experimentar um de três potenciais, mostrados a seguir, que dependem de sua posição. Eles são: $V = 0$ para $-\infty < x \leq 0$, $V = V_2$ para $0 \leq x \leq L$, e $V = V_3$ para $L \leq x < \infty$. Na região 1 ($-\infty < x \leq 0$), a função de onda da partícula tem uma componente direta e^{ik_1x}, que é incidente na barreira V_2, e uma componente inversa e^{ik_1x} Na região 3, a função de onda tem somente uma componente direta, e^{ik_3x} que representa uma partícula que atravessou a barreira. A energia da partícula, E, tem algum valor no intervalo $V_2 > E > V_3$. A probabilidade de transmissão, T, é a razão entre o quadrado do módulo da amplitude da região 3 e o quadrado do módulo da amplitude incidente. (a) Fundamente seu cálculo na continuidade das amplitudes e na continuidade do coeficiente angular da função de onda na fronteira entre as regiões e obtenha uma equação geral para T. (b) Mostre que a equação geral para T se reduz à Eq. 8.19b quando $V_1 = V_3 = 0$. (c) Faça um gráfico da probabilidade de tunelamento de um próton quando $V_3 = 0$, $L = 50$ pm e $E = 10$ kJ mol⁻¹ no intervalo da barreira $E < V_2 < 2E$.

8.10 A função de onda no interior de uma barreira espessa, de altura V, é $\psi = Ne^{-\kappa x}$. Calcule (a) a probabilidade de a partícula estar no interior da barreira e (b) a distância média de penetração da partícula na barreira.

8.11 Verifique se uma função com a forma e^{-gx^2} é solução da equação de Schrödinger do oscilador harmônico no estado fundamental. Ache a expressão de g em termos da massa e da constante de força do oscilador.

8.12 Calcule a energia cinética média do oscilador harmônico aproveitando as relações da Tabela 8.1.

8.13 Calcule os valores de $\langle x^3\rangle$ e de $\langle x^4\rangle$ para o oscilador harmônico usando as relações da Tabela 8.1.

8.14 Determine os valores de $\Delta x = (\langle x^2\rangle - \langle x\rangle^2)^{1/2}$ e $\Delta p = (\langle p^2\rangle - \langle p\rangle^2)^{1/2}$ para (a) uma partícula numa caixa de comprimento L e (b) para um oscilador harmônico. Discuta estas grandezas em termos do princípio da incerteza.

8.15 Segundo a mecânica clássica, o ponto de reversão, x_{pr}, de um oscilador ocorre quando sua energia cinética é igual a zero, ou seja, quando a energia potencial $\frac{1}{2}kx^2$ é igual à energia total E. Esta igualdade ocorre quando

$$x_{pr}^2 = \frac{2E}{k} \quad \text{ou} \quad x_{pr} = \pm\left(\frac{2E}{k}\right)^{1/2}$$

em que E é dado pela Eq. 8.24. A probabilidade de encontrar o oscilador estirado além de um deslocamento x_{pr} é a soma das probabilidades $\psi^2 dx$ de encontrá-lo em qualquer dos intervalos dx localizados entre x_{pr} e infinito:

$$P = \int_{x_{pr}}^{\infty} \psi_v^2\, dx$$

A variável de integração é mais bem expressa em termos de $y = x/\alpha$ com $\alpha = (\hbar^2/mk)^{1/4}$. (a) Mostre que os pontos de reversão estão em $y_{pr} = \pm(2v + 1)^{1/2}$. (b) Mostre que, para o estado de menor energia ($v = 0$), $y_{pr} = 1$ e a probabilidade é $P = \frac{1}{2}(1 - \text{erf}1)$, em que a *função erro*, erf z, é definida por

$$\text{erf}\, z = 1 - \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_z^{\infty} e^{-y^2}\, dy$$

Os valores dessa função são tabelados e disponíveis em programas matemáticos.

8.16 Estenda o cálculo do Problema 8.15 usando um programa matemático e calcule a probabilidade de que um oscilador harmônico possa ser encontrado fora da região classicamente permitida para um v geral. Faça um gráfico da probabilidade como uma função de v.

8.17 As intensidades das transições espectroscópicas entre os estados de vibração de uma molécula são proporcionais ao quadrado da integral $\int \psi_{v'} x \psi_v \mathrm{d}x$ sobre todo o espaço. Com as relações entre os polinômios de Hermite, dadas na Tabela 8.1, mostre que as únicas transições permitidas são aquelas em que $v' = v \pm 1$ e estime a integral nestes casos.

8.18 A energia potencial da rotação de um grupo CH_3 em relação ao seu vizinho no etano pode ser expressa como $V(\phi) = V_0 \cos 3\phi$. Mostre que para pequenos deslocamentos o movimento do grupo é harmônico, e calcule a energia de excitação de $v = 0$ para $v = 1$. O que você espera que ocorra com os níveis de energia e as funções de onda quando a excitação aumenta?

8.19 Mostre que, independente da superposição dos estados do oscilador harmônico que são usados para construir um pacote de onda, ele está localizado no mesmo lugar nos instantes 0, T, $2T$, ..., nos quais T é o período clássico do oscilador.

8.20 Com o teorema do virial, determine uma expressão para a relação entre a energia cinética média e a energia potencial média do elétron em um átomo de hidrogênio.

8.21 Estime a componente z do momento angular e a energia cinética de uma partícula num anel quando a função de onda (não normalizada) é (a) $e^{i\phi}$, (b) $e^{-2i\phi}$, (c) $\cos \phi$, (d) $(\cos \chi)\, e^{i\phi} + (\operatorname{sen} \chi)\, e^{-i\phi}$.

8.22 A equação de Schrödinger para uma partícula num anel elíptico com semieixos a e b é separável? *Sugestão*: A dependência entre r e ϕ é dada por $r^2 = a^2 \operatorname{sen}^2\phi + b^2 \cos^2\phi$.

8.23 Verifique se os harmônicos esféricos (a) $Y_{0,0}$, (b) $Y_{2,-1}$ e (c) $Y_{3,+3}$ satisfazem à equação de Schrödinger de uma partícula que tem movimento de rotação em três dimensões, sobre uma esfera, e ache a energia e o momento angular em cada caso.

8.24 Verifique se a função $Y_{3,+3}$ está normalizada. (A integração se faz sobre a superfície de uma esfera.)

8.25 Deduza a expressão, em termos de l e de ml, do semiângulo do vértice do cone usado para representar o momento angular no modelo vetorial. Calcule a expressão para um spin α. Mostre que o ângulo mínimo possível tende a 0 quando $l \to \infty$.

8.26 Mostre que a função $f = \cos ax \cos by \cos cz$ é uma autofunção de ∇^2 e determine o seu autovalor.

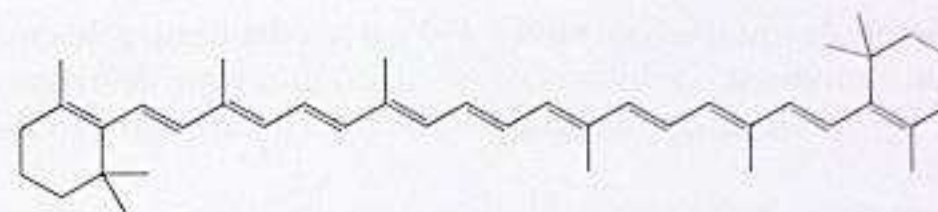
8.27 Deduza (em coordenadas cartesianas) os operadores quânticos das três componentes do momento angular, partindo da definição clássica $l = r \times p$. Mostre que quaisquer duas componentes não são comutativas e encontre, em cada caso, o respectivo comutador.

8.28 A partir do operador $\hat{l}_z = xp_y - yp_x$, prove que em coordenadas esféricas $\hat{l}_z = -i\hbar\partial/\partial\phi$.

8.29 Mostre que o comutador $[l^2, l_z] = 0$, e, então, sem qualquer cálculo adicional, justifique a generalização de que $[l^2, l_q] = 0$ para $q = x, y$ e z.

8.30‡ Uma partícula está restrita a deslocar-se em uma caixa unidimensional de comprimento L. (a) Se a partícula for clássica, mostre que o valor médio de x é igual a $\frac{1}{2}L$ e que o valor médio quadrático é $L/31/2$. (b) Mostre que, nos valores grandes de n, a partícula quântica tem comportamento semelhante ao da partícula clássica. Este resultado é exemplo do princípio da correspondência, que estabelece que, para números quânticos grandes, as previsões da mecânica quântica se aproximam das previsões da mecânica clássica.

Aplicações: à biologia e à nanotecnologia

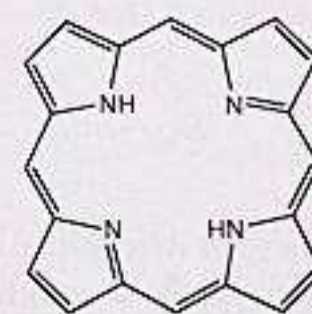
8.31 Quando o β-caroteno é oxidado nos *seres vivos*, ele se quebra pela metade e forma duas moléculas de retinal (vitamina A), que é um precursor do pigmento na retina responsável pela visão (*Impacto I13.1*). O sistema conjugado retinal consiste em 11 átomos de C e um átomo de O. No estado fundamental do retinal, cada nível até $n = 6$ está ocupado por dois elétrons. Supondo uma distância média internuclear de 140 pm, calcule (a) a separação de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado, em que um elétron ocupa o estado com $n = 7$, e (b) a frequência da radiação necessária para produzir uma transição entre estes dois estados. (c) Usando seus resultados deste problema, escolha, entre as palavras entre parênteses, as necessárias para gerar uma regra para a predição dos deslocamentos de frequência nos espectros de absorção de polienos lineares:

1 β-Caroteno

O espectro de absorção de um polieno linear se desloca para uma (maior/menor) frequência quando o número de átomos conjugados (aumenta/diminui).

8.32 Muitas reações de transferência de elétron em sistemas biológicos, tais como aquelas que estão associadas com conversão de energia em sistemas biológicos, podem ser visualizadas como surgindo do tunelamento de elétrons entre cofatores ligados a proteínas, como citocromos, quinonas, flavinas e clorofilas. Este tunelamento ocorre em distâncias que são, frequentemente, maiores que 1,0 nm, com seções de proteína separando o doador de elétrons do aceptor. Para uma combinação específica de doador e aceptor, a velocidade de tunelamento do elétron é proporcional à probabilidade de transmissão, com $\kappa \approx 7\ \mathrm{nm}^{-1}$ (Eq. 8.19). De que fator a velocidade de tunelamento do elétron entre dois cofatores aumenta quando a distância entre eles muda de 2,0 nm para 1,0 nm?

8.33 O monóxido de carbono se liga fortemente ao íon Fe^{2+} do grupo heme da proteína mioglobina. Estime a frequência de vibração do CO ligado à mioglobina usando os dados do Problema 8.2 e fazendo as seguintes suposições: o átomo que se liga ao grupo heme é imobilizado, a proteína é infinitamente mais volumosa que o átomo de C ou o átomo de O, o átomo de C se liga ao íon Fe^{2+} e a ligação do CO à proteína não altera a constante de força da ligação C≡O.

8.34 Das quatro suposições feitas no Problema 8.33, as duas últimas são questionáveis. Suponha que as duas primeiras suposições ainda são razoáveis e que você tenha uma fonte de mioglobina à sua disposição, um tampão adequado para solubilizar a proteína, $^{12}C^{16}O$, $^{13}C^{16}O$, $^{12}C^{18}O$, $^{13}C^{18}O$, e um espectrômetro de infravermelho. Supondo que a substituição isotópica não afeta a constante de força da ligação C≡O, descreva um conjunto de experiências que: (a) prove qual átomo, C ou O, se liga ao grupo heme da mioglobina, e (b) permita a determinação da constante de força da ligação C≡O para o monóxido de carbono ligado à mioglobina.

8.35 A partícula num anel é um modelo útil para o movimento dos elétrons em torno do anel de uma porfina (**2**), o macrociclo conjugado que forma a base estrutural do grupo heme e da clorofila. Podemos considerar o grupo como um anel circular de raio 440 pm, com 22 elétrons no sistema conjugado movendo-se ao longo do perímetro do anel. No estado fundamental da molécula, cada estado está ocupado por dois elétrons. (a) Calcule a energia e o momento angular de um elétron no nível ocupado mais alto. (b) Calcule a frequência da radiação que pode induzir uma transição entre o nível mais alto ocupado e o nível mais baixo desocupado.

2 Porfina (na forma de base livre)

8.36 Quando estudarmos macromoléculas no Capítulo 18 (Volume 2), tais como polímeros sintéticos, proteínas e ácidos nucleicos, veremos que um tipo de conformação é uma cadeia randômica. Para uma cadeia randômica unidimensional de N unidades, a força restauradora para pequenos deslocamentos em uma temperatura T é

$$F = -\frac{kT}{2l} \ln\left(\frac{N+n}{N-n}\right)$$

em que l é o comprimento de cada unidade monomérica e nl é a distância entre as terminações da cadeia. Mostre que para pequenas extensões ($n \ll N$) a força restauradora é proporcional a n, e, portanto, a cadeia sofre uma oscilação harmônica com constante de força igual a kT/Nl^2. Admita que a massa envolvida na cadeia em vibração seja a sua massa total, Nm, na qual m é a massa de uma unidade monomérica, e obtenha a distância média quadrática entre as terminações da cadeia devido a flutuações quânticas no seu estado vibracional fundamental.

8.37 Exploramos neste problema a ideia, introduzida no *Impacto I8.1*, de que os efeitos quânticos devem ser levados em conta na descrição das propriedades eletrônicas de nanocristais metálicos, modelados aqui como caixas

tridimensionais. (a) Obtenha a equação de Schrödinger para uma partícula de massa m numa caixa tridimensional retangular de lados L_1, L_2 e L_3. Mostre que a equação de Schrödinger é separável. (b) Mostre que a função de onda e a energia são definidas por três números quânticos. (c) Use o resultado da parte (b) para um elétron se movendo numa caixa cúbica de lado $L = 5$ nm e trace o diagrama de energia semelhante à Fig. 8.2, mostrando os 15 primeiros níveis de energia. Observe que cada nível de energia pode consistir em estados de energia degenerados. (d) Compare o diagrama de níveis de energia da parte (c) com o diagrama de níveis de energia de uma caixa unidimensional de comprimento $L = 5$ nm. Os níveis de energia ficam mais ou menos esparsamente distribuídos na caixa cúbica do que na caixa unidimensional?

8.38 Mencionamos no *Impacto I8.1* que a partícula *no interior* de uma esfera é um ponto de partida razoável para a discussão das propriedades eletrônicas de nanopartículas metálicas esféricas. Justificamos aqui a expressão para os níveis de energia com $l = 0$. (a) O hamiltoniano da partícula livre para se mover no interior de uma esfera de raio R é

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m}\nabla^2$$

Mostre que a equação de Schrödinger é separável nas componentes radial e angular. Ou seja, comece escrevendo $\psi(r,\theta,\phi) = u(r)Y(\theta,\phi)$, em que $u(r)$ depende apenas da distância da partícula ao centro da esfera e $Y(\theta,\phi)$ é um harmônico esférico. Mostre, então, que a equação de Schrödinger pode ser separada em duas equações, uma para u, a equação radial, e outra para Y, a equação angular:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2u(r)}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{du(r)}{dr}\right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}u(r) = Eu(r)$$

$$\Lambda^2 Y = -l(l+1)Y$$

(b) Considere o caso $l = 0$. Mostre, por derivação, que a solução da equação radial tem a forma

$$u(r) = (2\pi R)^{-1/2}\,\frac{\text{sen}(n\pi r/R)}{r}$$

(c) Mostre agora que os níveis de energia permitidos são dados por

$$E_n = \frac{n^2h^2}{8mR^2}$$

que é a expressão dada no *Impacto I8.1* após a substituição de m_e por m.

8.39 As forças medidas por microscopia de força atômica (sigla em inglês AFM) surgem principalmente das interações entre elétrons da ponta de prova e da superfície. Para ter uma ideia dos módulos dessas forças, calcule a força atuando entre dois elétrons separados por 2,0 nm. *Sugestão:* A energia potencial coulombiana de uma carga Q_1 a uma distância r de outra carga Q_2 é $V = Q_1Q_2/4\pi\varepsilon_0 r$, na qual $\varepsilon_0 = 8{,}854 \times 10^{-12}$ C^2 J^{-1} m^{-1} é a permissividade do vácuo. Para calcular a força entre os elétrons, observe que $F = -dV/dr$.

REVISÃO DE MATEMÁTICA 4

Equações diferenciais

Uma **equação diferencial** é uma relação entre uma função e suas derivadas, como em

$$a\frac{d^2f}{dx^2} + b\frac{df}{dx} + cf = 0 \qquad \text{(RM4.1)}$$

em que f é uma função da variável x e os fatores a, b, c podem ser constantes ou funções de x. Se a função desconhecida depender somente de uma variável, como nesse exemplo, a equação é chamada de **equação diferencial ordinária**; se ela depender de mais de uma variável, como em

$$a\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + b\frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + cf = 0 \qquad \text{(RM4.2)}$$

ela é chamada de **equação diferencial parcial**. Neste caso, f é uma função de x e y, e os fatores a, b, c podem ser constantes ou funções de ambas as variáveis. Observe que a mudança no símbolo de d para ∂ significa uma "derivada parcial" (veja a *Revisão de matemática 1*).

RM4.1 A estrutura de equações diferenciais

A **ordem** da equação diferencial é a ordem da derivada mais alta que aparece nela: ambos os exemplos anteriores são de equações de segunda ordem. Em ciências, é muito raro encontrar uma equação diferencial de ordem superior a 2.

Uma **equação diferencial linear** é aquela em que, se f é uma solução, então uma constante $\times f$ também o será. Os dois exemplos anteriores são de equações lineares. Se o 0 no lado direito fosse trocado por um número diferente, ou uma função diferente de f, então elas deixariam de ser lineares.

Resolver uma equação diferencial é algo diferente de resolver uma equação algébrica. No último caso, a solução é um valor da variável x (como na solução $x = 2$ da equação quadrática $x^2 - 4 = 0$). A solução de uma equação diferencial é a função completa que satisfaz à equação, como em

$$\frac{d^2f}{dx^2} + f = 0 \quad \text{tem a solução} \quad f = A\,\text{sen}\,x + B\cos x \qquad \text{(RM4.3)}$$

com A e B constantes. O processo de obter uma solução de uma equação diferencial é chamado de **integração** da equação. A solução na Eq. RM4.3 é um exemplo de uma **solução geral** de uma equação diferencial; ou seja, ela é a solução mais geral da equação e é expressa em termos de um número de constantes (A e B nesse caso). Quando as constantes são escolhidas de acordo com certas **condições iniciais** especificadas (se uma variável for o tempo), ou certas **condições de contorno** (para satisfazer certas restrições espaciais nas soluções), obtemos a **solução particular** da equação. A solução particular de uma equação diferencial de primeira ordem requer uma dessas condições; uma equação diferencial de segunda ordem requer duas.

• **Uma breve ilustração**

Se formos informados de que $f(0) = 0$, então, pela Eq. RM4.3, segue-se que $f(0) = B$, e podemos concluir que $B = 0$. Isso ainda deixa A indeterminado. Se também for mencionado que $df/dx = 2$ em $x = 0$ (isto é, $f'(0) = 2$, em que o apóstrofo representa a derivada primeira), então, pelo fato de a solução geral implicar que $f'(x) = A\cos x$, sabemos que $f'(0) = A$ e, consequentemente, $A = 2$. A solução particular é, portanto, $f(x) = 2\,\text{sen}\,x$. A Fig. RM4.1 mostra uma série de soluções particulares correspondentes a diferentes condições de contorno. •

RM4.2 A solução de equações diferenciais ordinárias

A equação diferencial linear de primeira ordem

$$\frac{df}{dx} + af = 0 \qquad \text{(RM4.4a)}$$

com a sendo uma função de x ou uma constante pode ser resolvida por integração direta. Para fazer isso, usamos o fato de que as grandezas df e dx (chamadas *diferenciais*) podem ser tratadas algebricamente como qualquer grandeza, e rearranjamos a equação para

$$\frac{\mathrm{d}f}{f} = -a\mathrm{d}x \qquad \text{(RM4.4b)}$$

e integramos ambos os lados. Para o lado esquerdo, usamos o resultado familiar $\int \mathrm{d}y/y = \ln y +$ constante. Depois de juntar todas as constantes em uma única constante A, obtemos:

$$\ln f = -\int a\mathrm{d}x + A \qquad \text{(RM4.4c)}$$

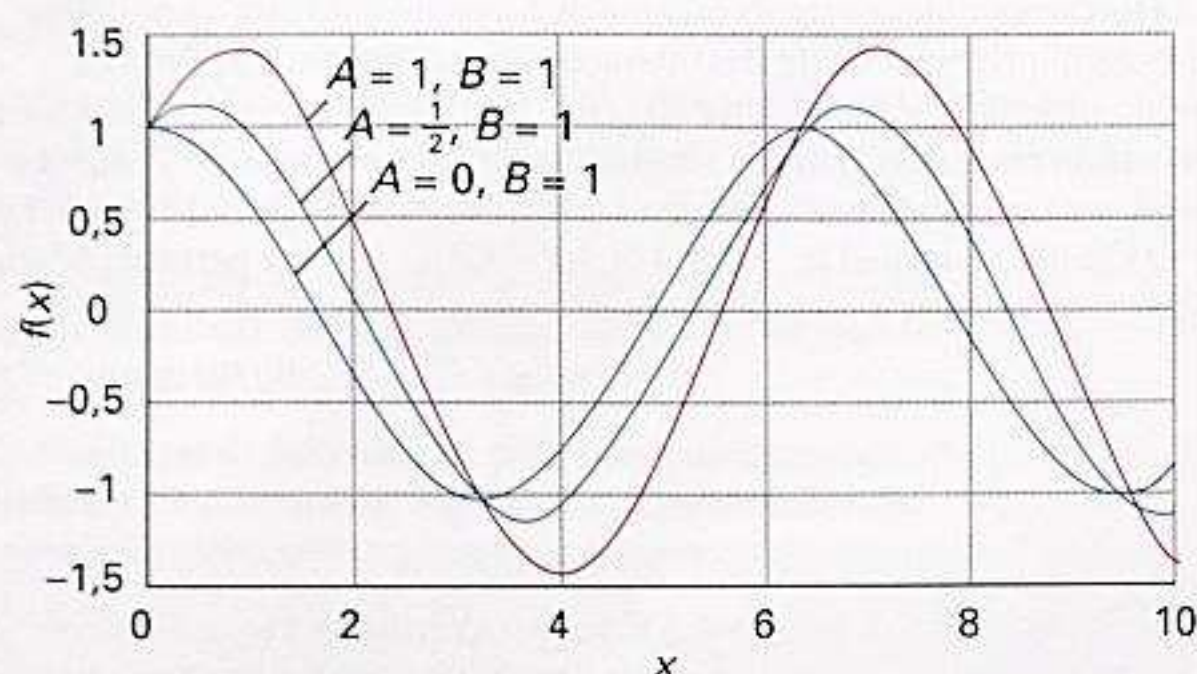



Fig. RM4.1 A solução da equação diferencial na Eq. RM4.3 com três diferentes condições de contorno (conforme indicado pelos valores resultantes das constantes A e B).

• Uma breve ilustração

Suponha que na Eq. RM4.4a, o fator $a = 2x$; então, a solução geral, Eq. RM4.4c, é

$$\ln f = -2\int x\mathrm{d}x + A = -x^2 + A$$

(Absorvemos a constante de integração na constante A.) Logo,

$$f = \mathrm{e}^{A}\mathrm{e}^{-x^2}$$

Se formos informados de que $f(0) = 1$, então podemos inferir que $A = 0$ e, por conseguinte, que $f = \mathrm{e}^{-x^2}$. •

Mesmo a resolução de equações diferenciais de primeira ordem pode se tornar um processo mais complicado. Uma equação não linear de primeira ordem, da forma,

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x} + af = b \qquad \text{(RM4.5a)}$$

com a e b funções de x (ou constantes) apresenta uma solução da forma

$$f\mathrm{e}^{\int a\mathrm{d}x} = \int \mathrm{e}^{\int a\mathrm{d}x}\, b\mathrm{d}x + A \qquad \text{(RM4.5b)}$$

como pode ser verificado por diferenciação. Softwares matemáticos comerciais frequentemente podem fazer as integrações requeridas.

Equações diferenciais de segunda ordem são, em geral, muito mais difíceis de resolver do que equações de primeira ordem. Uma técnica poderosa comumente usada na resolução de equações diferenciais de segunda ordem consiste em expressar a solução como uma série de potências:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n \qquad \text{(RM4.6)}$$

e então usar a equação diferencial para encontrar uma relação entre os coeficientes. Essa abordagem resulta, por exemplo, nos polinômios de Hermite, que formam parte da solução da equação de Schrödinger para o oscilador harmônico (Seção 8.5). Muitas das equações diferenciais de segunda ordem que aparecem neste texto são tabeladas em compilações de soluções de equações diferenciais ou podem ser resolvidas com softwares matemáticos. As técnicas especializadas que são necessárias para estabelecer a forma das soluções podem ser encontradas em livros de matemática.

RM4.3 A solução de equações diferenciais parciais

As únicas equações diferenciais parciais que necessitamos resolver são aquelas que podem ser separadas em duas ou mais equações diferenciais ordinárias pela técnica conhecida como **separação de variáveis**. Para descobrir se a equação diferencial na Eq. RM4.2 pode ser resolvida por esse método, supomos que a solução completa possa ser fatorada em funções que dependam somente de x ou somente de y, e escrever $f(x,y) = X(x)Y(y)$. Nessa etapa, não há nenhuma garantia de que a solução possa ser escrita dessa maneira. Substituindo essa solução tentativa na equação e reconhecendo que

$$\frac{\partial^2 XY}{\partial x^2} = Y\frac{\mathrm{d}^2 X}{\mathrm{d}x^2} \qquad \frac{\partial^2 XY}{\partial y^2} = X\frac{\mathrm{d}^2 Y}{\mathrm{d}y^2}$$

obtemos

$$aY\frac{\mathrm{d}^2 X}{\mathrm{d}x^2} + bX\frac{\mathrm{d}^2 Y}{\mathrm{d}y^2} + cXY = 0$$

Estamos usando d em vez de ∂ nessa etapa para representar diferenciais, porque cada uma das funções X e Y depende de apenas uma variável, x e y, respectivamente. A divisão por XY transforma essa equação em

$$\frac{a}{X}\frac{\mathrm{d}^2 X}{\mathrm{d}x^2} + \frac{b}{Y}\frac{\mathrm{d}^2 Y}{\mathrm{d}y^2} + c = 0$$

Suponha, agora, que a seja função somente de x, b uma função de y e c uma constante. (Existem várias outras possibilidades que permitem prosseguir com o argumento.) Então, o primeiro termo depende somente de x e o segundo somente de y. Se x variar, somente o primeiro termo poderá variar. Mas, como os outros dois termos não variam e a soma dos três termos é uma constante (0), até mesmo o primeiro termo deve ser uma constante. O mesmo se aplica ao segundo termo. Dessa forma, como cada termo é igual a uma constante, podemos escrever

$$\frac{a}{X}\frac{\mathrm{d}^2 X}{\mathrm{d}x^2} = c_1 \qquad \frac{b}{Y}\frac{\mathrm{d}^2 Y}{\mathrm{d}y^2} = c_2 \qquad \text{com} \qquad c_1 + c_2 = -c$$

Temos agora duas equações diferenciais ordinárias para resolver pelas técnicas descritas na Seção RM4.2. Um exemplo desse procedimento é dado na Seção 8.2, para uma partícula em uma região bidimensional.

Estrutura atômica e espectros atômicos

9

Aproveitaremos agora os princípios da mecânica quântica expostos nos dois capítulos anteriores para descrever a estrutura interna dos átomos. Veremos as informações experimentais existentes a partir do estudo do espectro do hidrogênio atômico. Depois trabalharemos com a equação de Schrödinger de um elétron em um átomo, separando-a em uma parte angular e outra radial. As funções de onda que obteremos são os "orbitais atômicos" dos átomos hidrogenoides. Com estes orbitais atômicos descreveremos as estruturas dos átomos polieletrônicos. Com o apoio do princípio da exclusão de Pauli, explicaremos a periodicidade das propriedades atômicas e a estrutura da tabela periódica. Os espectros dos átomos polieletrônicos são mais complicados do que o do hidrogênio atômico, mas sujeitam-se aos mesmos princípios. Nas seções finais deste capítulo veremos a descrição dos espectros em função dos termos espectrais e a origem dos detalhes finos da aparência desses espectros.

Neste capítulo veremos como aproveitar a mecânica quântica para descrever a **estrutura eletrônica** de um átomo, a disposição dos elétrons em torno do núcleo atômico. Os conceitos que encontraremos têm muita importância para o entendimento das estruturas e reações dos átomos e moléculas e amplas aplicações de natureza química. Precisamos fazer a distinção entre dois tipos de átomos. Um **átomo hidrogenoide** é um átomo ou um íon com um elétron, tendo um número atômico qualquer Z; exemplos são o H, o He^{+}, o Li^{2+}, o O^{7+} e o U^{91+}. Um **átomo polieletrônico** é um átomo ou um íon com mais de um elétron. Os exemplos, neste caso, incluem todos os átomos neutros diferentes do H. Assim, mesmo o He, com apenas dois elétrons, é um átomo polieletrônico. Os átomos hidrogenoides são importantes porque suas equações de Schrödinger podem ser resolvidas exatamente. As suas respectivas estruturas proporcionam vários conceitos que servem para descrever as estruturas dos átomos polieletrônicos e, como veremos no próximo capítulo, as estruturas das moléculas.

A estrutura e os espectros dos átomos hidrogenoides

Quando uma descarga elétrica passa através do hidrogênio gasoso, as moléculas de H_2 se dissociam e os átomos de H excitados emitem luz de frequências discretas, produzindo um espectro de uma série de "linhas" (Fig. 9.1). O espectroscopista sueco Johannes Rydberg mostrou (em 1890) que todas elas se ajustavam à expressão do tipo

$$\tilde{\nu} = R_H\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad R_H = 109\,677\ \text{cm}^{-1} \qquad (9.1)$$

Linhas espectrais de um átomo de hidrogênio

com $n_1 = 1$ (*série de Lyman*), 2 (*série de Balmer*), e 3 (*série de Paschen*) e, em todos os casos, $n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, ...$ A constante R_H é agora denominada **constante de Rydberg** para o átomo de hidrogênio.

Exercício proposto 9.1 Calcule a transição de menor comprimento de onda na série de Paschen. [821 nm]

A forma da Eq. 9.1 sugere, com ênfase, que o número de onda de cada linha espectral pode ser expresso como a diferença de dois **termos**, cada qual com a forma

$$T_n = \frac{R_H}{n^2} \qquad (9.2)$$

Fig. 9.1 Espectro do hidrogênio atômico. Aparecem o espectro completo e a sua divisão (resolução) nas séries que se superpõem. Observe que a série de Balmer está na região do visível.

O **princípio da combinação de Ritz** afirma que o número de onda de *qualquer linha espectral é a diferença entre dois termos*. Dizemos então que dois termos T_1 e T_2 se "combinam" para dar uma linha espectral com o número de onda

$$\tilde{\nu} = T_1 - T_2 \qquad \text{Princípio da combinação de Ritz} \qquad (9.3)$$

Assim, se cada termo espectroscópico representa uma energia hcT, a diferença de energia quando o átomo sofre uma transição entre dois termos é $\Delta E = hcT_1 - hcT_2$ e, de acordo com a condição de frequência de Bohr ($\Delta E = h\nu$, Seção 7.1c), a frequência da radiação emitida é dada por $\nu = cT_1 - cT_2$. Esta expressão, quando escrita em função do número de onda (dividindo-se por c; $\tilde{\nu} = \nu/c$), se transforma na fórmula de Ritz. O princípio da combinação de Ritz aplica-se a todo tipo de átomo ou de molécula, mas somente no caso dos átomos hidrogenoides os termos têm a forma simples (constante)/n^2.

Como as observações espectroscópicas mostram que a radiação eletromagnética é absorvida e emitida somente em certos números de onda, segue que somente determinados estados de energia são permitidos para os átomos. Nosso objetivo, na primeira parte deste capítulo, é determinar a origem desta quantização da energia, achar os níveis de energia permitidos e explicar o valor de R_H.

9.1 A estrutura dos átomos hidrogenoides

Pontos fundamentais **(a) A equação de Schrödinger para o átomo hidrogenoide se separa em duas equações: as soluções de uma delas dão a variação angular da função de onda e a solução da outra dá a dependência radial. (b) Próximo ao núcleo, a função de onda radial é proporcional a r^l; afastado do núcleo, todas as funções de onda tendem exponencialmente a zero.**

A energia potencial coulombiana de um elétron em um átomo hidrogenoide de número atômico Z e, portanto, de carga nuclear Ze é

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad (9.4)$$

em que r é a distância entre o elétron e o núcleo, e ε_0 é a permissividade do vácuo. O hamiltoniano do elétron e de um núcleo de massa m_N é, portanto,

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{E}_{k,\text{elétron}} + \hat{E}_{k,\text{núcleo}} + \hat{V} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_N}\nabla_N^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\end{aligned} \qquad \text{Hamiltoniano para um átomo hidrogenoide} \qquad (9.5)$$

Os índices de ∇^2 indicam a derivada em relação às coordenadas do elétron ou do núcleo.

(a) A separação das variáveis

A percepção física sugere que a equação de Schrödinger completa seja separada em duas, uma para o movimento do átomo como um todo através do espaço, e outra para o movimento do elétron em relação ao núcleo. Mostramos na *Informação adicional 9.1*

como esta separação pode ser feita, e que a equação de Schrödinger para o movimento do elétron em relação ao núcleo é

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi = E\psi \qquad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_N} \tag{9.6}$$

Equação de Schrödinger para um átomo hidrogenoide

onde a derivada é tomada em relação às coordenadas do elétron relativas ao núcleo. A grandeza μ é a **massa reduzida**, que é quase igual à massa do elétron, pois m_N, a massa do núcleo, é muito maior do que a massa do elétron, e assim $1/\mu \approx 1/m_e$. Em todos os casos, exceto nos trabalhos de grande precisão, a massa reduzida pode ser *substituída por* m_e.

Como a energia potencial é esferossimétrica (não depende dos ângulos), podemos imaginar que esta equação seja separável nas componentes radial e angular. Portanto, escrevemos

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)Y(\theta,\phi) \tag{9.7}$$

e examinamos se a equação de Schrödinger pode ser separada em duas equações, uma para **função de onda radial** $R(r)$ e a outra para função de onda angular $Y(\theta,\phi)$. Como mostramos na *Informação adicional 9.1*, a equação separa-se realmente, e as equações que devemos resolver são

$$\Lambda^2 Y = -l(l+1)Y \tag{9.8a}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2u}{dr^2} + V_{ef}\,u = Eu \tag{9.8b}$$

em que $u(r) = rR(r)$ e

$$V_{ef} = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \tag{9.8c}$$

A Eq. 9.8a é a equação de Schrödinger para uma partícula que se move em torno de um ponto central, que vimos na Seção 8.7. As suas soluções são os harmônicos esféricos (Tabela 8.2) e se caracterizam pelos números quânticos l e m_l. Vamos analisá-las com mais detalhes daqui a pouco. A Eq. 9.8b é a **equação de onda radial**. É a descrição analítica do movimento de uma partícula de massa μ numa região unidimensional $0 < r < \infty$ com a energia potencial $V_{ef}(r)$.

Energia potencial efetiva, V_{ef}

0

$l \neq 0$

$l = 0$

Raio, r

Fig. 9.2 Energia potencial efetiva do elétron no átomo de hidrogênio. Quando o momento angular orbital do elétron é nulo, a energia potencial efetiva é a energia potencial coulombiana. Quando o momento angular orbital do elétron é diferente de zero, o efeito centrífugo proporciona uma contribuição positiva que é muito grande nas vizinhanças do núcleo. Por isso é razoável que as funções de onda com $l = 0$ e com $l > 0$ sejam muito diferentes nas proximidades do núcleo.

InterAtividade Faça o gráfico da energia potencial efetiva contra r para vários valores diferentes de zero do momento angular orbital l. Como a posição do mínimo na energia potencial efetiva varia com l?

(b) As soluções radiais

Podemos deduzir algumas características das formas das funções de onda radiais pela análise da forma de V_{ef}. A primeira parcela na Eq. 9.8c é a energia potencial coulombiana do elétron no campo do núcleo. A segunda provém do que a física clássica chama de força centrífuga proporcionada pelo momento angular do elétron em relação ao núcleo. Quando $l = 0$, o elétron não tem momento angular, e a energia potencial efetiva é puramente coulombiana e atrativa em todos os raios (Fig. 9.2). Quando $l \neq 0$, o termo da força centrífuga dá uma contribuição positiva (repulsiva) à energia potencial efetiva. Quando o elétron está nas vizinhanças do núcleo ($r \approx 0$), este termo repulsivo, que é proporcional a $1/r^2$, domina a componente coulombiana atrativa, que é proporcional a $1/r$, e o efeito líquido é uma repulsão real do elétron pelo núcleo. As duas energias potenciais efetivas, a que corresponde a $l = 0$ e a correspondente a $l \neq 0$, são qualitativamente muito diferentes nas proximidades do núcleo, mas semelhantes a grandes distâncias do núcleo, pois a contribuição centrífuga tende a zero mais rapidamente (segundo $1/r^2$) do que a contribuição coulombiana (segundo $1/r$). Então, as soluções com $l = 0$ e com $l \neq 0$ devem ser bastante diferentes nas proximidades do núcleo, mas semelhantes a grandes distâncias do núcleo. Mostramos, na *Justificativa* a seguir, dois aspectos importantes da função de onda radial:

- Próximo ao núcleo, a função de onda radial é proporcional a r^l, e quanto maior o valor do momento angular, menor a chance de o elétron ser lá encontrado (Fig. 9.3).
- Todas as funções de onda tendem exponencialmente a zero a grandes distâncias do núcleo.

Função de onda, ψ

$l = 0$

1

2

3

Raio, r

Fig. 9.3 Próximo ao núcleo, orbitais com $l = 1$ são proporcionais a r; orbitais com $l = 2$ são proporcionais a r^2; e orbitais com $l = 3$ são proporcionais a r^3. Elétrons são excluídos progressivamente das vizinhanças do núcleo quando l aumenta. Um orbital com $l = 0$ tem um valor finito, diferente de zero, no núcleo.

Justificativa 9.1 *A forma da função de onda radial*

Quando r é muito pequeno (próximo ao núcleo), $u = rR \approx 0$ e o lado direito da Eq. 9.8b é zero. Também podemos ignorar todos os termos, salvo os maiores (os que dependem de $1/r^2$) na Eq. 9.8b, e escrever

$$-\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2}u \approx 0$$

A solução desta equação (para $r \approx 0$) é

$$u \approx Ar^{l+1} + \frac{B}{r^l}$$

Como $R = u/r$ e R não pode ser infinito em $r = 0$, temos que fazer $B = 0$; assim, obtemos $R \approx Ar^l$.

Afastado do núcleo, quando r é muito grande, podemos ignorar todos os termos em $1/r$ e $1/r^2$ e a Eq. 9.8b se torna

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2u}{dr^2} \simeq Eu$$

em que $\simeq$ significa "assintoticamente igual a", no sentido de que os valores se tornam iguais quando r se torna infinito (como em uma função que decai exponencialmente a zero). Como

$$\frac{d^2u}{dr^2} = \frac{d^2(rR)}{dr^2} = \frac{d}{dr}\frac{d(rR)}{dr} = \frac{d}{dr}\left(R + r\frac{dR}{dr}\right)$$

$$= 2\frac{dR}{dr} + r\frac{d^2R}{dr^2} \simeq r\frac{d^2R}{dr^2}$$

quando r se torna infinito, esta equação tem a forma

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2R}{dr^2} \simeq ER$$

A solução (finita) aceitável desta equação (para r grande) é

$$R \simeq e^{-(2\mu|E|/\hbar^2)^{1/2}r}$$

e a função de onda decai exponencialmente a zero com o aumento de r.

Não abordaremos as etapas técnicas da resolução da equação radial para toda a faixa de valores dos raios, e também não veremos como a forma r^l, que descreve o comportamento da função próxima ao núcleo, se combina com a forma exponencial decrescente, que descreve o comportamento da função a grandes distâncias do núcleo. Basta saber que os dois limites só podem ser atingidos para valores inteiros de um número quântico n e que as energias permitidas, que correspondem às soluções permitidas, são

$$E_n = -\frac{Z^2\mu e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2 n^2} \qquad (9.9)$$

Energias permitidas

com $n = 1, 2, \ldots$ Da mesma forma, as funções de onda radiais dependem de n e de l (mas não de m_l porque só l aparece na equação de onda radial), e todas elas têm a forma

$$R(r) = \overbrace{r^l}^{\text{Dominante próximo ao núcleo}} \times \overbrace{(\text{polinômio em } r)}^{\text{Liga as duas extremidades da função}} \times \overbrace{(\text{decréscimo exponencial em } r)}^{\text{Dominante distante do núcleo}} \qquad (9.10)$$

Estas funções escrevem-se de forma mais simples em termos da grandeza adimensional simbolizada por ρ (rô), nas quais

$$\rho = \frac{2Zr}{na_0} \qquad a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \qquad (9.11)$$

O **raio de Bohr**, a_0, tem o valor 52,9 pm. Ele é assim denominado porque era o raio da órbita do elétron com menor energia no modelo primitivo de Bohr para o átomo de hidrogênio. As funções de onda radiais para o elétron com os números quânticos n e l são as funções (reais)

$$R_{n,l}(r) = N_{n,l}\rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho)e^{-\rho/2} \qquad (9.12)$$

Funções de onda radial

em que $L(\rho)$ é um polinômio em ρ denominado um *polinômio associado de Laguerre*; ele associa as soluções em $r \approx 0$ na sua esquerda (correspondendo $R \propto \rho^l$) com a função exponencial decrescente na sua direita. A notação pode parecer assustadora, mas os polinômios têm formas simples, como, por exemplo, $1, \rho$, e $2 - \rho$ (eles podem ser vistos na Tabela 9.1). O fator N garante que a função de onda radial está normalizada, no sentido de que

$$\int_0^\infty R_{n,l}(r)^2 r^2 dr = 1 \qquad (9.13)$$

Tabela 9.1 Funções de onda radiais de átomos hidrogenoides

Orbital	n	l	$R_{n,l}$
1s	1	0	$2\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-\rho/2}$
2s	2	0	$\frac{1}{8^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} (2-\rho)e^{-\rho/2}$
2p	2	1	$\frac{1}{24^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$
3s	3	0	$\frac{1}{243^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} (6-6\rho+\rho^2)e^{-\rho/2}$
3p	3	1	$\frac{1}{486^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} (4-\rho)\rho e^{-\rho/2}$
3d	3	2	$\frac{1}{2430^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2}$

$\rho = (2Z/na)r$ com $a = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/\mu e^2$. Para um núcleo infinitamente pesado (ou um que possa ser assumido como tal), $\mu = m_e$ e $a = a_0$, o raio de Bohr. A função de onda completa é obtida multiplicando-se R pelo Y apropriado dado na Tabela 8.2.

(O r^2 vem de um elemento do volume nas coordenadas esféricas, Seção 7.4a.) Especificamente, podemos interpretar os componentes da Eq. 9.12 como a seguir:

1. O fator exponencial assegura que a função de onda tende a zero longe do núcleo.
2. O fator ρ^l assegura que (desde que $l > 0$) a função de onda desaparece no núcleo.
3. O polinômio associado de Laguerre é uma função que oscila de valores positivos até valores negativos e que leva em conta a presença de nós radiais.

As expressões para algumas funções de onda radiais são dadas na Tabela 9.1 e ilustradas na Fig. 9.4.

Um breve comentário

O zero em $r = 0$ não é um nó radial porque a função de onda radial não passa por zero nesse ponto (pois r não pode ser negativo). Os nós no núcleo são todos angulares.

• Uma breve ilustração

Para calcular a densidade de probabilidade no núcleo de um elétron com $n = 1$, $l = 0$ e $m_l = 0$, calculamos ψ em $r = 0$:

$$\psi_{1,0,0}(0,\theta,\phi) = R_{1,0}(0)Y_{0,0}(\theta,\phi) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$$

A densidade de probabilidade é, portanto,

$$\psi_{1,0,0}(0,\theta,\phi)^2 = \frac{Z^3}{\pi a_0^3}$$

que vale $2{,}15 \times 10^{-6}$ pm^{-3} quando $Z = 1$. •

Exercício proposto 9.2 Estime a densidade de probabilidade no núcleo de um elétron com $n = 2$, $l = 0$, $m_l = 0$. $[(Z/a_0)^3/8\pi]$

9.2 Orbitais atômicos e suas respectivas energias

Pontos fundamentais (a) Os orbitais atômicos são especificados pelos números quânticos n, l e m_l. (b) As energias dos estados ligados de átomos hidrogenoides são proporcionais a Z^2/n^2. (c) A energia de ionização de um elétron é a energia mínima necessária para remover um elétron do estado fundamental de um dos seus átomos. (d) Os orbitais com um certo valor de n formam uma camada de um átomo, e, dentro dessa camada, orbitais com diferentes valores de l formam subcamadas. (e) Os orbitais s são esferossimétricos e têm densidade de probabilidade não nula no núcleo. (f) A função de distribuição radial é a densidade de probabilidade para a distribuição do elétron em função da distância do núcleo. (g) Há três orbitais p para uma dada subcamada; cada um tem um nó angular. (h) Há cinco orbitais d em uma dada subcamada; cada um tem dois nós angulares.

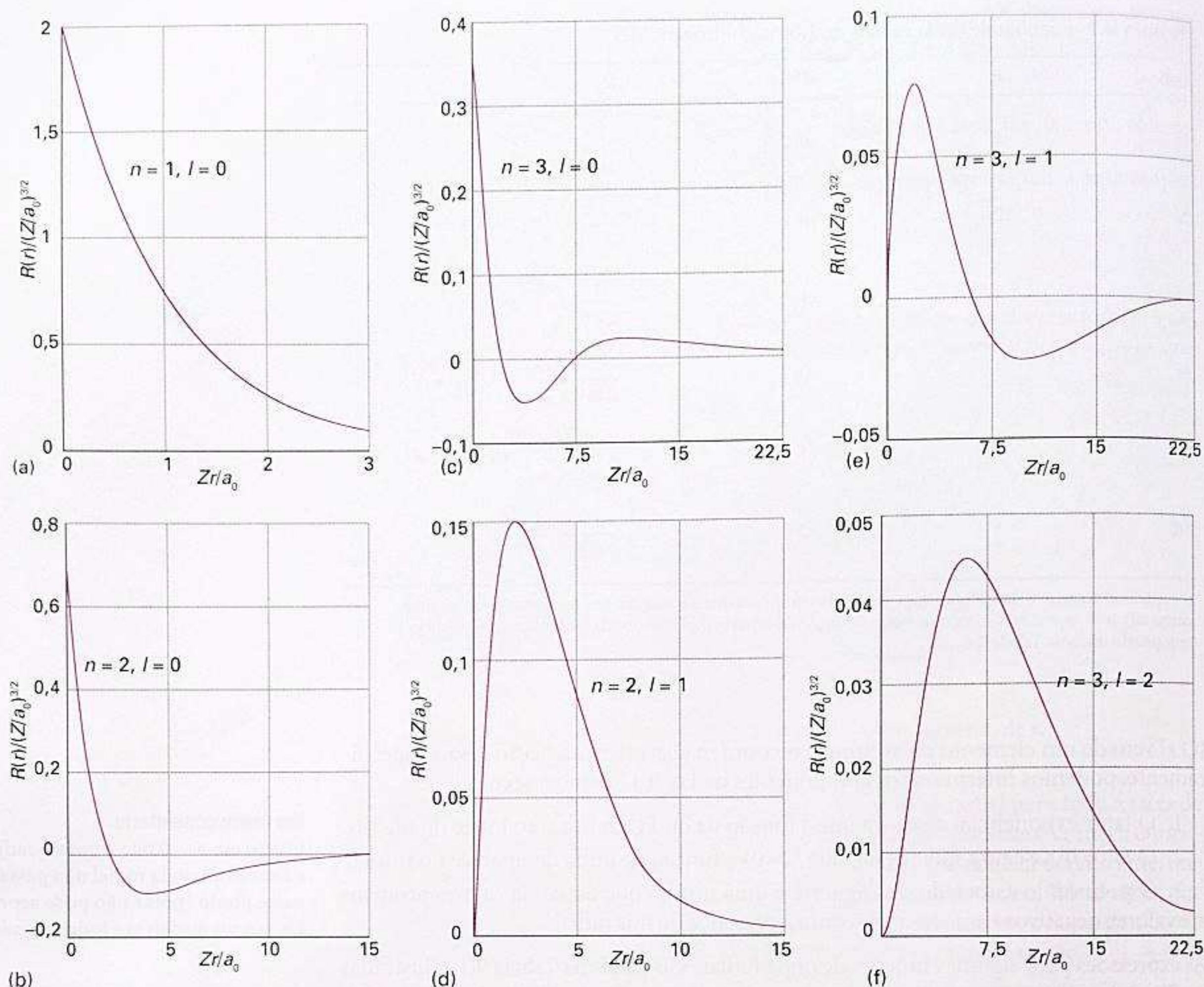
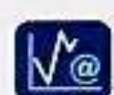



Fig. 9.4 As funções de onda radiais dos primeiros estados dos átomos hidrogenoides com o número atômico Z. Observe que os orbitais com $l = 0$ têm valor finito não nulo no núcleo. As escalas horizontais, em cada caso, são diferentes. Os orbitais com os números quânticos principais elevados estão relativamente distantes do núcleo.

InterAtividade Use um software matemático para determinar as posições dos nós radiais nas funções de onda hidrogenoides com n até 3.

Um **orbital atômico** é uma função de onda de um elétron para um elétron em um átomo. Cada orbital atômico de um átomo hidrogenoide é definido por três números quânticos, identificados por n, l e m_l. Quando o elétron está descrito por uma destas funções de onda, dizemos que ele "ocupa" o orbital. Podemos também dizer que o elétron está no estado $|n,l,m_l\rangle$. Por exemplo, um elétron descrito pela função de onda $\psi_{1,0,0}$ e no estado $|1,0,0\rangle$ "ocupa" o orbital com $n = 1$, $l = 0$ e $m_l = 0$.

(a) A especificação dos orbitais

O número quântico n é denominado **número quântico principal**; ele pode assumir os valores $n = 1, 2, 3, \ldots$ e determina a energia do elétron:

- Um elétron em um orbital com número quântico principal n tem energia dada pela Eq. 9.9.

Os dois outros números quânticos, l e m_l, provêm das soluções angulares e especificam o momento angular do elétron em torno do núcleo:

- Um elétron em um orbital com número quântico l tem um momento angular cuja magnitude é $\{[l(l + 1)]\}^{1/2}\hbar$, com $l = 0, 1, 2, \ldots, n - 1$.
- Um elétron em um orbital com número quântico m_l tem a componente z do momento angular igual a $m_l\hbar$, com $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l$.

Observe como o valor do número quântico principal, n, controla o valor máximo de l, que, por sua vez, controla a faixa de valores de m_l.

Para definir completamente o estado do elétron em um átomo hidrogenoide precisamos não apenas especificar o orbital que ele ocupa, mas também o seu estado do spin. Vimos, na Seção 8.8, que um elétron tem um momento angular intrínseco que é descrito por dois números quânticos s e m_s (análogos aos números quânticos l e m_l). O valor de s é fixo em $\frac{1}{2}$ para o elétron, e não mais iremos a ele nos referir. O número quântico m_s, porém, pode ser $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$, e para especificar o estado do elétron em um átomo hidrogenoide precisamos indicar qual dos dois valores ele assume. Segue-se então que, para especificar o estado de um elétron em um átomo hidrogenoide, devemos ter os valores de quatro números quânticos, n, l, m_l e m_s.

(b) Os níveis de energia

Os níveis de energia previstos pela Eq. 9.9 estão representados na Fig. 9.5. As energias, e também a separação entre os níveis vizinhos, são proporcionais a Z^2, de modo que os níveis no He^+ ($Z = 2$) ficam quatro vezes mais espaçados (e o estado fundamental quatro vezes mais baixo em energia) do que no H ($Z = 1$). Todas as energias dadas pela Eq. 9.9 são negativas. Referem-se a **estados ligados** do átomo, nos quais a energia do átomo é mais baixa do que a do elétron e do núcleo, estacionários, infinitamente distantes um do outro (o que corresponde ao estado de energia nula). Há também soluções da equação de Schrödinger com energias positivas. Estas soluções correspondem a **estados não ligados** do elétron, estados que correspondem ao elétron quando ele é expelido de um átomo em uma colisão de alta energia ou por um fóton de alta energia (lembre-se dos estados não ligados de uma partícula num poço finito). As energias do elétron não ligado não são quantizadas e formam um contínuo de estados do átomo.

A Eq. 9.9 é compatível com os resultados da espectroscopia resumidos na Eq. 9.1, e podemos identificar a constante de Rydberg do hidrogênio (com $Z = 1$) como

$$hcR_H = \frac{\mu_H e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2} \qquad (9.14)$$

em que μ_H é a massa reduzida do átomo de hidrogênio. A **constante de Rydberg**, R_∞, é definida pela mesma expressão com a massa reduzida μ_H substituída pela massa do elétron, m_e, que corresponde a um núcleo de massa infinita:

$$R_H = \frac{\mu_H}{m_e} R_\infty \qquad R_\infty = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \qquad [9.15]$$

Constante de Rydberg

Com os valores das constantes fundamentais nesta expressão de R_H, chega-se a um valor que concorda quase exatamente com o valor experimental. A única discrepância provém do abandono de correções relativísticas, que a equação de Schrödinger, não relativista, ignora.

Fig. 9.5 Níveis de energia do átomo de hidrogênio. Os valores são relativos ao elétron e próton, estacionários, infinitamente distantes um do outro.

(c) Energias de ionização

A **energia de ionização**, I, de um elemento é a energia mínima necessária para remover um elétron do átomo no estado fundamental (o estado de energia mais baixa). Como o estado fundamental do hidrogênio é o estado com $n = 1$, cuja energia é $E_1 = -hcR_H$ e o átomo fica ionizado quando o elétron foi excitado até o nível correspondente a $n = \infty$ (veja a Fig. 9.5), a energia que deve ser fornecida é

$$I = hcR_H \qquad (9.16)$$

O valor de I é 2,179 aJ (o símbolo a é do prefixo atto, que significa 10^{-18}), o que corresponde a 13,60 eV.

Uma nota sobre a boa prática as energias de ionização às vezes são denominadas *potenciais de ionização*. Isso é incorreto, mas não é incomum. Se o termo for usado genericamente, deve denotar a diferença de potencial através da qual a energia potencial de um elétron deve ser movida para alterar por uma quantidade igual a energia de ionização, e ser medida em volts.

Exemplo 9.1 *Medida espectroscópica da energia de ionização*

O espectro do hidrogênio atômico exibe as seguintes linhas, com os números de onda em cm^{-1}: 82.259, 97.492, 102.824, 105.292, 106.632 e 107.440; todas correspondem a transições ao mesmo estado de mais baixa energia. Determine (a) a energia de ionização do estado de mais baixa energia, (b) o valor da constante de Rydberg.

Método A determinação espectroscópica das energias de ionização depende da medida do limite da série, isto é, do número de onda em que a série termina e se torna um contínuo. Se a energia do estado mais alto for $-hcR_H/n^2$, então, quando o átomo fizer

Fig. 9.6 Gráfico dos dados do Exemplo 9.1, para a determinação da energia de ionização de um átomo (no caso, do átomo de H).

InterAtividade O valor inicial de n não foi especificado no Exemplo 9.1. Mostre que o valor correto pode ser determinado fazendo-se diversas escolhas e selecionando aquela que conduz a uma linha reta. O coeficiente angular, neste caso, é numericamente igual ao valor anterior, de modo que $R_H = 109.679\ cm^{-1}$. Um procedimento semelhante pode ser adotado para átomos polieletrônicos (veja a Seção 9.7).

uma transição para um estado de menor energia, E_{menor}, haverá emissão de um fóton com o número de onda

$$\tilde{\nu} = -\frac{R_H}{n^2} - \frac{E_{menor}}{hc}$$

Porém, como $I = -E_{menor}$, vem

$$\tilde{\nu} = \frac{I}{hc} - \frac{R_H}{n^2}$$

O gráfico dos números de onda contra $1/n^2$ deve ser uma reta, com o coeficiente angular $-R_H$ e coeficiente linear I/hc. Para obter um resultado que reflita a precisão dos dados, vale a pena fazer um ajuste de mínimos quadrados, com um computador.

Resposta Os números de onda estão lançados contra $1/n^2$ na Fig. 9.6. O coeficiente linear (pelos mínimos quadrados) é $109.679\ cm^{-1}$, de modo que a energia de ionização é 2,1788 aJ ($1312,1\ kJ\ mol^{-1}$).

Exercício proposto 9.3 O espectro do deutério atômico exibe linhas em 15.238, 20.571, 23.039 e $24.380\ cm^{-1}$, correspondentes a transições para o mesmo estado de mais baixa energia. Determine (a) a energia de ionização do estado de energia mais baixa, (b) a energia de ionização do estado fundamental, (c) a massa do dêuteron (exprimindo a constante de Rydberg em termos da massa reduzida do elétron e do dêuteron, e depois resolvendo a expressão na massa do dêuteron).

[(a) $328,1\ kJ\ mol^{-1}$, (b) $1312,4\ kJ\ mol^{-1}$, (c) $2,8 \times 10^{-27}$ kg, um resultado muito sensível a R_D]

(d) Camadas e subcamadas

Todos os orbitais com o mesmo valor de n formam uma **camada** do átomo. Num átomo hidrogenoide, todos os orbitais com o mesmo n, e, portanto, pertencentes a uma certa camada, têm a mesma energia. É comum simbolizar as camadas sucessivas por letras:

$n =$	1	2	3	4 . . .
	K	L	M	N . . .

Designação das camadas

Assim, todos os orbitais com $n = 2$ formam a camada L do átomo, e assim por diante.

Os orbitais com o mesmo valor de n, mas diferentes valores de l, formam uma **subcamada** de uma determinada camada. As subcamadas também são identificadas por letras:

$l =$	0	1	2	3	4	5	6 . . .
	s	p	d	f	g	h	i . . .

Designação das subcamadas

As letras seguem-se em ordem alfabética (o j não é incluído porque em algumas línguas não há distinção entre i e j). A Fig. 9.7 é uma versão da Fig. 9.5 que mostra as subcamadas explicitamente. Como l pode variar de 0 a $n - 1$, dando n valores ao todo, há n subcamadas numa camada com o número quântico principal n. Assim, quando $n = 1$, só há uma subcamada, a que tem $l = 0$. Quando $n = 2$, há duas subcamadas, a subcamada 2s (com $l = 0$) e a subcamada 2p (com $l = 1$).

Quando $n = 1$, só há uma subcamada, a que tem $l = 0$, e esta subcamada contém um único orbital, com $m_l = 0$ (o único valor permitido de m_l). Quando $n = 2$, há quatro orbitais, um para a subcamada s, com $l = 0$ e $m_l = 0$, e três na subcamada com $l = 1$, com $m_l = +1, 0$ e -1. Quando $n = 3$ são nove os orbitais (um com $l = 0$, três com $l = 1$ e cinco com $l = 2$). Na Fig. 9.8 está resumida a organização dos orbitais em camadas. Em geral, o número de orbitais em uma camada de número quântico principal n é n^2, de modo que num átomo hidrogenoide cada nível de energia tem degenerescência n^2.

Fig. 9.7 Níveis de energia do átomo de hidrogênio mostrando as subcamadas e (entre colchetes) os números de orbitais em cada camada. Nos átomos hidrogenoides, todos os orbitais de uma mesma camada têm a mesma energia.

(e) Orbitais s

O orbital ocupado no estado fundamental é o que tem $n = 1$ (e, portanto, $l = 0$ e $m_l = 0$). Pela Tabela 9.1 e $Y_{0,0} = 1/2\pi^{1/2}$, podemos escrever, com $Z = 1$,

$$\psi = \frac{1}{(\pi a_0^3)^{1/2}} e^{-r/a_0} \tag{9.17}$$

Esta função de onda não depende de coordenadas angulares e tem o mesmo valor em todos os pontos para o raio constante. O orbital 1s, portanto, é *esferossimétrico*. A função de onda cai exponencialmente a partir de um valor $1/(\pi a_0^3)^{1/2}$ no núcleo (em $r = 0$). Segue-se que o ponto mais provável de encontrar o elétron é no próprio núcleo.

Podemos entender a forma geral da função de onda no estado fundamental pela análise das contribuições das energias potencial e cinética à energia total do átomo. Quanto mais perto do núcleo estiver o elétron, mais baixa, em média, será a sua energia potencial. Esta dependência sugere que a energia potencial mais baixa seja conseguida com uma função de onda com um máximo muito agudo, com amplitude grande no núcleo e quase nula nos outros pontos (Fig. 9.9). Essa forma, porém, envolve energia cinética muito acentuada, pois a função de onda tem curvatura média muito grande. O elétron teria energia cinética baixa se a função de onda tivesse curvatura média muito baixa. Esta função de onda, porém, atinge grandes distâncias do núcleo e a energia potencial média do elétron será alta. A função de onda real do átomo no estado fundamental é um compromisso entre esses dois extremos: a função de onda atinge pontos distantes do núcleo (de modo que os valores esperados da energia potencial não são tão baixos quanto no primeiro exemplo, mas também não são muito altos) e tem uma curvatura média razoavelmente pequena (de modo que os valores esperados da energia cinética não são muito baixos, mas não tão altos quanto no primeiro exemplo).

Pelo teorema do virial, com $b = -1$ (Eq. 8.35), $\langle E_k \rangle = -\frac{1}{2}\langle V \rangle$ e, portanto, $E = \langle E_k \rangle + \langle V \rangle = \frac{1}{2}\langle V \rangle$. Assim, a energia de um elétron s fica menos negativa com o aumento de n e ele é encontrado mais afastado do núcleo, com uma energia potencial menos negativa. Deste modo, à medida que n se torna infinito:

1. A energia cinética se torna menos positiva e tende a zero quando $n = \infty$.
2. A energia potencial se torna menos negativa e se eleva até zero quando $n = \infty$.
3. A energia total se torna menos negativa e se eleva até zero quando $n = \infty$.

Uma forma de mostrar a densidade de probabilidade do elétron é representar $|\psi|^2$ pela densidade de sombreamento (Fig. 9.10). Procedimento mais simples é o de exibir somente a **superfície de contorno**, uma superfície que encerra uma alta proporção (tipicamente cerca de 90%) da probabilidade de localização do elétron. No caso do orbital 1s, a superfície de contorno é uma esfera centrada no núcleo (Fig. 9.11).

Fig. 9.8 Organização dos orbitais (quadrados brancos) em subcamadas (identificadas pelo número quântico l) e em camadas (identificadas pelo n).

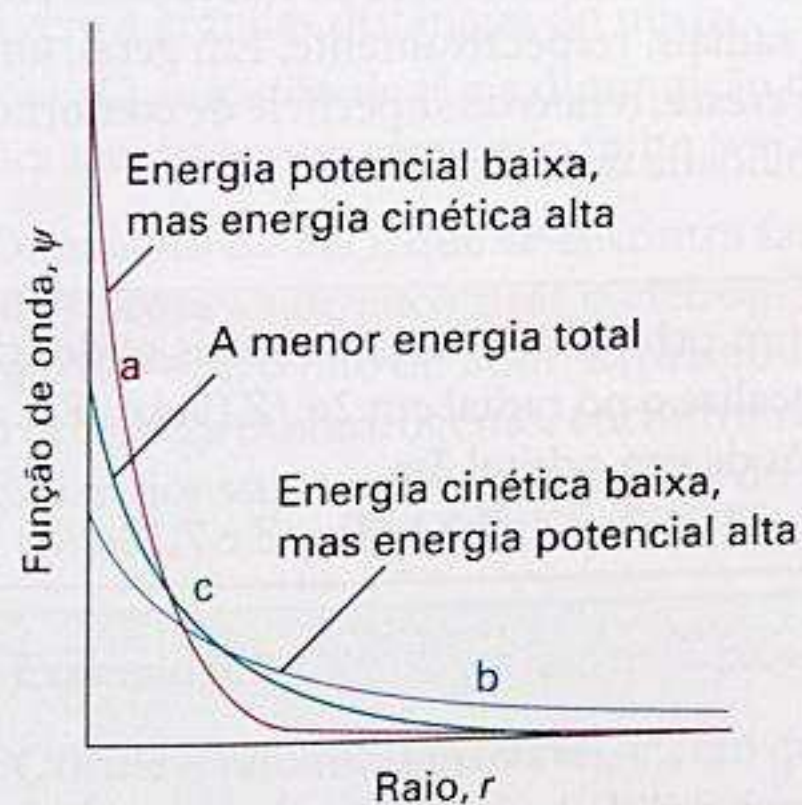



Fig. 9.9 O equilíbrio entre as energias cinética e potencial que explica a estrutura do estado fundamental do hidrogênio (e de átomos semelhantes). (a) O orbital fortemente curvo, porém localizado, tem energia cinética alta, mas energia potencial baixa. (b) A energia cinética média é baixa, mas a energia potencial não é muito favorável. (c) O compromisso de energia cinética moderada e energia potencial moderadamente favorável.

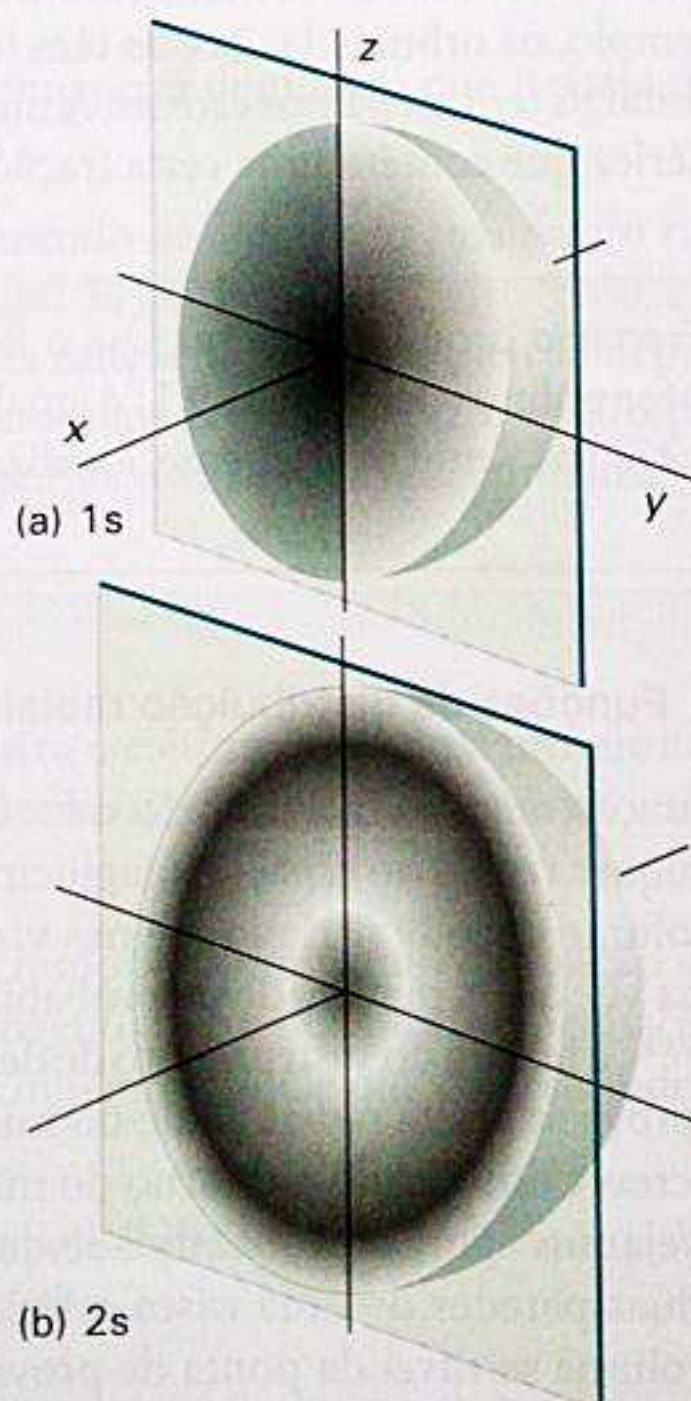



Fig. 9.10 Representação dos orbitais atômicos (a) 1s e (b) 2s dos átomos hidrogenoides em termos das densidades eletrônicas (representadas pela intensidade do sombreamento).

Fig. 9.11 A superfície de contorno de um orbital s, dentro da qual há 90% de probabilidade de estar o elétron.

Exemplo 9.2 *Cálculo do raio médio de um orbital*

Com os orbitais de um átomo hidrogenoide, calcule o raio médio de um orbital 1s.

Método O raio médio é o valor esperado

$$\langle r\rangle = \int \psi^* r\psi \, d\tau = \int r|\psi|^2 d\tau$$

Precisamos então estimar a integral com as funções de onda dadas na Tabela 9.1, sendo $d\tau = r^2\, dr \,\text{sen}\,\theta\, d\theta\, d\phi$. As partes angulares da função de onda (Tabela 8.2) estão normalizadas no sentido de que

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} |Y_{l,m_l}|^2 \,\text{sen}\,\theta\, d\theta\, d\phi = 1$$

A integral sobre r está no Exemplo 7.4.

Resposta Com a função de onda na forma $\psi = RY$, a integração é

$$\langle r\rangle = \int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} rR_{n,l}^2|Y_{l,m_l}|^2 r^2\, dr \,\text{sen}\,\theta\, d\theta\, d\phi = \int_0^{\infty} r^3 R_{n,l}^2\, dr$$

Para o orbital 1s,

$$R_{1,0} = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

Então

$$\langle r\rangle = \frac{4Z^3}{a_0^3}\int_0^{\infty} r^3 e^{-2Zr/a_0} dr = \frac{3a_0}{2Z}$$

Exercício proposto 9.4 Estime o raio médio de um orbital 3s por integração.

$[27a_0/2Z]$

Todos os orbitais s são esferossimétricos, mas diferem nos números de nós radiais. Por exemplo, os orbitais 1s, 2s e 3s têm 0, 1 e 2 nós radiais, respectivamente. Em geral, um orbital ns tem $n - 1$ nós radiais. À medida que n cresce, o raio da superfície de contorno esférica que contém uma certa fração da probabilidade também cresce.

Exercício proposto 9.5 (a) Use o fato de que um orbital 2s tem nós radiais onde o fator polinomial (Tabela 9.1) é igual a zero, e localize o nó radial em $2a_0/Z$ (veja a Fig. 9.4). (b) Semelhantemente, localize os dois nós de um orbital 3s.

$[(a)\ 2a_0/Z;\ (b)\ 1{,}90a_0/Z \text{ e } 7{,}10a_0/Z]$

(f) Funções de distribuição radiais

A função de onda nos dá, pelo valor de $|\psi|^2$, a probabilidade de encontrar o elétron em qualquer região do espaço. Imaginemos uma ponta de prova, sensível aos elétrons, com o volume $d\tau$, que se desloque nas vizinhanças do núcleo de um átomo de hidrogênio. Uma vez que a densidade de probabilidade, no estado fundamental do átomo, é $|\psi|^2 \propto e^{-2Zr/a_0}$, a leitura do instrumento de detecção diminui exponencialmente quando a ponta de prova se afasta radialmente do núcleo, mas será constante quando a ponta de prova descrever um círculo em torno do núcleo (Fig. 9.12).

Vejamos agora a probabilidade de encontrar o elétron *em um ponto qualquer* entre as duas paredes de uma casca esférica, de espessura dr, a uma distância r do núcleo. O volume sensível da ponta de prova é o volume da casca (Fig. 9.13), que é $4\pi r^2 dr$ (o produto de sua área, $4\pi r^2$, com a espessura da casca, dr). A probabilidade de o elétron estar entre as superfícies interna e externa da casca é a densidade de probabilidade na distância r multiplicada pelo volume da casca, ou $|\psi|^2 \times 4\pi r^2 dr$. Esta expressão tem a forma $P(r)dr$, em que

$$P(r) = 4\pi r^2\psi^2 \qquad (9.18a)$$

Fig. 9.12 Pequeno detector de volume constante sensível aos elétrons (o pequenino cubo). A maior leitura aparece junto ao núcleo, e menores leituras a distâncias maiores. A mesma leitura é obtida em qualquer ponto de um círculo centrado no núcleo, com raio constante. O orbital s é esferossimétrico.

A expressão mais geral, que se aplica a orbitais que não têm simetria esférica, é

$$P(r) = r^2R(r)^2$$ Função de distribuição radial (9.18b)

na qual $R(r)$ é a função de onda radial do orbital considerado.

Justificativa 9.2 *Forma geral da função de distribuição radial*

A probabilidade de encontrar um elétron em um elemento de volume $d\tau$ quando sua função de onda é $\psi = RY$ é $|RY|^2d\tau$, com $d\tau = r^2dr\,\text{sen}\theta d\theta\, d\phi$. A probabilidade total de encontrar o elétron em um ângulo qualquer a um raio constante é a integral desta probabilidade sobre a superfície de uma esfera de raio r, e se escreve como $P(r)dr$; assim,

$$P(r)dr = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} R(r)^2|Y(\theta,\phi)|^2 r^2 dr\,\text{sen}\,\theta\, d\theta\, d\phi$$

$$= r^2R(r)^2dr \overbrace{\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} |Y(\theta,\phi)|^2 \text{sen}\,\theta\, d\theta\, d\phi}^{1} = r^2R(r)^2dr$$

A última equação surge do fato de que os harmônicos esféricos são funções normalizadas (veja o Exemplo 9.2). Segue que $P(r) = r^2R(r)^2$, como mencionado no texto.

A **função de distribuição radial**, $P(r)$, é uma densidade de probabilidade no sentido de que, multiplicada por dr, dá a probabilidade de encontrar o elétron no interior de uma casca esférica de espessura dr à distância r do núcleo. No caso de um orbital 1s,

$$P(r) = \frac{4Z^3}{a_0^3} r^2 e^{-2Zr/a_0} \quad (9.19)$$

Vamos interpretar esta expressão:

1. Como $r^2 = 0$ no núcleo, $P(0) = 0$. O volume da casca de prova é zero quando $r = 0$.
2. Quando $r \rightarrow \infty$, $P(r) \rightarrow 0$ por causa do termo exponencial. A função de onda tende a zero a grandes distâncias do núcleo.
3. O aumento de r^2 e a diminuição do fator exponencial significam que P passa por um máximo num certo raio finito (veja a Fig. 9.13).

O máximo de $P(r)$, que se encontra facilmente fazendo-se a derivada, assinala o raio mais provável de encontrar o elétron. Para o orbital 1s do átomo de hidrogênio, este raio é $r = a_0$, o raio de Bohr. Repetindo o cálculo da função de distribuição radial para o orbital 2s do hidrogênio, encontramos que o raio mais provável é $5{,}2a_0 = 275$ pm. Este maior valor reflete a expansão do átomo à medida que sua energia aumenta.

Fig. 9.13 A função de distribuição radial P dá a densidade de probabilidade de o elétron estar no interior de uma casca esférica de raio r. Para o elétron 1s de um átomo de hidrogênio, P é máxima quando r é igual ao raio de Bohr, a_0. O valor de P seria equivalente a uma leitura de um detector que tivesse a forma da casca esférica centrada no núcleo com o raio variável.

Exemplo 9.3 *Cálculo do raio mais provável*

Calcule o raio mais provável, r^*, em que se encontra o elétron que ocupa um orbital 1s de um átomo hidrogenoide com o número atômico Z, e tabule os valores para todas as espécies monoeletrônicas entre H e Ne^{9+}.

Método O raio procurado é o valor de r que corresponde ao máximo da função de distribuição radial do orbital 1s do átomo hidrogenoide e é a solução da equação $dP/dr = 0$. Se existem vários máximos, então escolhemos aquele que corresponde à maior amplitude.

Resposta A função de distribuição radial é dada pela Eq. 9.19. Vem então que

$$\frac{dP}{dr} = \frac{4Z^3}{a_0^3}\left(2r - \frac{2Zr^2}{a_0}\right)e^{-2Zr/a_0}$$

Esta função é zero onde o termo entre parênteses é zero (em outra posição diferente de $r = 0$), que é em

$$r^* = \frac{a_0}{Z}$$

Assim, com a_0 = 52,9 pm, o raio mais provável se localiza em

	H	He^+	Li^{2+}	Be^{3+}	B^{4+}	C^{5+}	N^{6+}	O^{7+}	F^{8+}	Ne^{9+}
r^*/pm	52,9	26,5	17,6	13,2	10,6	8,82	7,56	6,61	5,88	5,29

Observe como o orbital 1s é atraído para o núcleo à medida que a carga nuclear aumenta. No urânio, o raio mais provável é apenas 0,58 pm, cerca de 100 vezes menor que o do hidrogênio. (Em escala, r^* = 10 cm para o H, r^* = 1 mm para o U, Fig. 9.14.) O elétron então tem grandes acelerações, e os efeitos relativísticos são importantes e tornam o cálculo complicado.

Fig. 9.14 Representação do raio mais provável para diversos átomos e íons de um elétron.

Exercício proposto 9.6 Determine a distância mais provável de estar um elétron 2s em relação ao núcleo de um átomo hidrogenoide. $[(3 + 5^{1/2})a_0/Z]$

(g) Orbitais p

Os três orbitais 2p distinguem-se pelos três valores diferentes de m_l quando $l = 1$. Como o número quântico m_l nos dá o momento angular em relação a um eixo arbitrário, esses valores diferentes de m_l identificam orbitais nos quais o elétron tem momentos angulares diferentes em relação a um eixo z arbitrário, mas tem o mesmo módulo do momento angular (pois l é comum aos três orbitais). O orbital com $m_l = 0$, por exemplo, tem momento angular nulo em relação ao eixo dos z. Sua variação angular é proporcional a cos θ, de modo que a densidade de probabilidade, que é proporcional a $\cos^2\theta$, tem pontos de máximo de um lado e de outro do núcleo, sobre o eixo dos z (em $\theta = 0$ e $\theta = 180°$). A função de onda de um orbital 2p com $m_l = 0$ é

$$\psi_{p_0} = R_{2,1}(r)Y_{1,0}(\theta,\phi) = \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r\cos\theta\, e^{-Zr/2a_0} \qquad (9.20a)$$

$$= r\cos\theta f(r)$$

em que $f(r)$ é função exclusiva de r. Como nas coordenadas esféricas $z = r\cos\theta$, esta função de onda também se escreve

$$\psi_{p_0} = zf(r) \qquad (9.20b)$$

Todos os orbitais p com $m_l = 0$ têm funções de onda com esta forma, qualquer que seja n. Esta maneira de representar o orbital é a origem da denominação "orbital p_z": sua superfície de contorno é vista na Fig. 9.15. A função de onda é nula em qualquer ponto do plano xy, onde $z = 0$, de modo o plano xy é um **plano nodal** do orbital; a função de onda troca de sinal ao passar de um lado para o outro do plano.

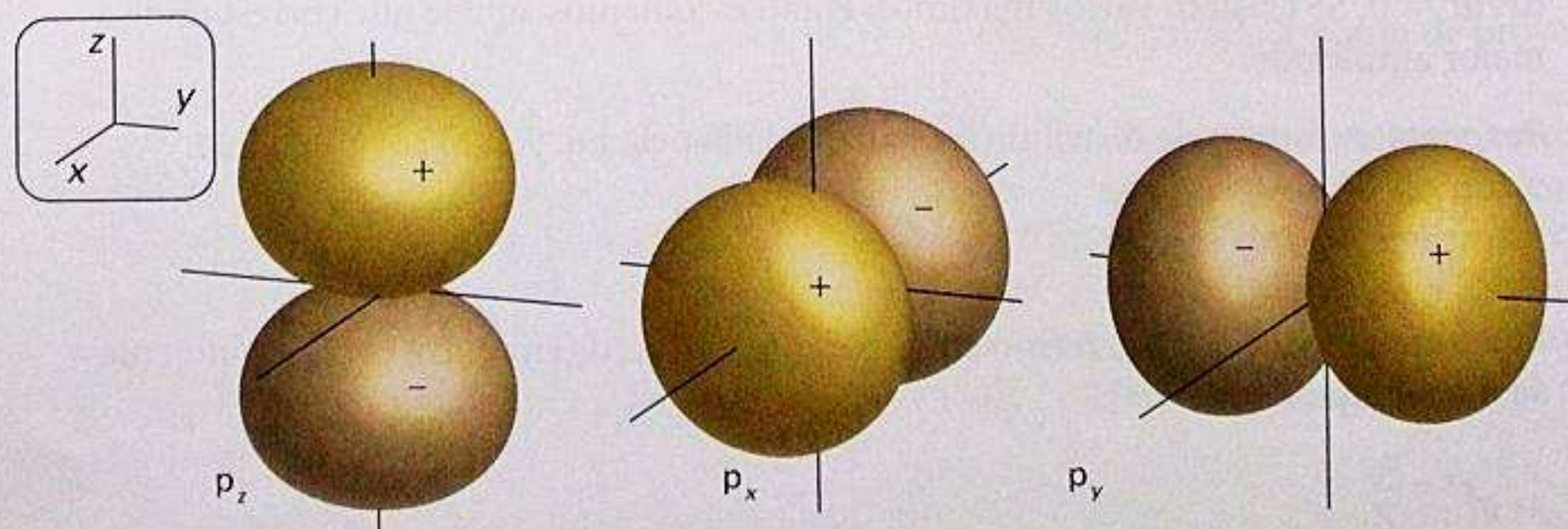
As funções de onda dos orbitais 2p com $m_l = \pm 1$ têm a seguinte forma:

$$\psi_{p_{\pm 1}} = R_{2,1}(r)Y_{1,\pm 1}(\theta,\phi) = \mp\frac{1}{8\pi^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r\,\text{sen}\,\theta\, e^{\pm i\phi} e^{-Zr/2a_0} \qquad (9.21)$$

$$= \mp\frac{1}{2^{1/2}} r\,\text{sen}\,\theta\, e^{\pm i\phi} f(r)$$

Vimos no Capítulo 8 que uma partícula se movendo pode ser descrita por uma função de onda complexa. Neste caso, as funções correspondem a momentos angulares em relação ao eixo dos z: $e^{+i\phi}$ corresponde a uma rotação horária, vista de baixo para cima, e $e^{-i\phi}$ corresponde a uma rotação anti-horária (vista da mesma forma). As funções têm

Fig. 9.15 Superfícies de contorno dos orbitais p. Um plano nodal passa pelo núcleo e divide qualquer dos orbitais em dois lobos. As regiões escuras e claras representam regiões onde as funções de onda têm sinais contrários.

InterAtividade Use um software matemático para fazer o gráfico das superfícies de contorno dos esféricos harmônicos $Y_{1,m_l}(\theta,\phi)$. Os gráficos resultantes não são exatamente as superfícies de contorno do orbital p, mas suficientemente parecidos para serem representações razoáveis das formas dos orbitais hidrogenoides.

amplitude zero em $\theta = 0$ e em $\theta = 180°$ (sobre o eixo dos z) e amplitude máxima a 90°, que se encontra no plano xy. Para traçar as funções, é comum representá-las como ondas estacionárias. Para fazer isso, usamos combinações lineares reais

$$\psi_{p_x} = -\frac{1}{2^{1/2}}(p_{+1} - p_{-1}) = r \operatorname{sen} \theta \cos \phi f(r) = xf(r)$$
$$\psi_{p_y} = \frac{i}{2^{1/2}}(p_{+1} + p_{-1}) = r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi f(r) = yf(r) \qquad (9.22)$$

(Veja a *Justificativa* a seguir.) Estas combinações lineares são ondas estacionárias sem momento angular líquido em relação ao eixo dos z, pois são constituídas por funções com valores iguais, porém opostos, de m_l. O orbital p_x tem a mesma forma que o orbital p_z, mas está orientado sobre o eixo dos x (veja a Fig. 9.15). O orbital p_y é semelhante, orientado sobre o eixo dos y. A função de onda de qualquer orbital p numa certa camada pode ser escrita como o produto de x, y ou z e uma mesma função radial (que depende do valor de n).

Justificativa 9.3 *A combinação linear de funções de onda degeneradas*

Justificamos aqui a etapa da tomada de combinações lineares de orbitais degenerados quando queremos indicar um determinado ponto. A base do procedimento é a consideração de que qualquer combinação linear de duas ou mais funções de onda correspondentes à mesma energia é uma solução válida da equação de Schrödinger.

Imaginemos que ψ_1 e ψ_2 sejam soluções da equação de Schrödinger com a energia E; então sabemos que

$$\hat{H}\psi_1 = E\psi_1 \qquad \hat{H}\psi_2 = E\psi_2$$

Consideremos agora a combinação linear em que $\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$, na qual c_1 e c_2 são constantes arbitrárias. Vem então que

$$\hat{H}\psi = \hat{H}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1\hat{H}\psi_1 + c_2\hat{H}\psi_2 = c_1E\psi_1 + c_2E\psi_2 = E\psi$$

Portanto, a combinação linear também é solução correspondente à mesma energia E.

(h) Orbitais d

Quando $n = 3$, o número quântico l pode ser 0, 1 ou 2. A camada então é constituída por um orbital 3s, três orbitais 3p e cinco orbitais 3d. Os cinco orbitais d correspondem a $m_l = +2, +1, 0, -1$ e -2, cada qual com um momento angular diferente em relação ao eixo dos z (mas todos com o momento angular de mesmo módulo, pois $l = 2$ para cada um deles). Como no caso dos orbitais p, os orbitais d com valores opostos de m_l (e, portanto, com sentidos opostos de movimento em torno do eixo dos z) podem ser combinados aos pares para darem ondas estacionárias reais. As superfícies de contorno das formas resultantes aparecem na Fig. 9.16. As combinações reais têm as seguintes formas:

$$d_{xy} = xyf(r) \qquad d_{yz} = yzf(r) \qquad d_{zx} = zxf(r)$$
$$d_{x^2-y^2} = \tfrac{1}{2}(x^2 - y^2)f(r) \qquad d_{z^2} = (\tfrac{1}{2}\sqrt{3})(3z^2 - r^2)f(r) \qquad (9.23)$$

z y x
d_{z^2} $d_{x^2-y^2}$
d_{xy} d_{yz} d_{zx}

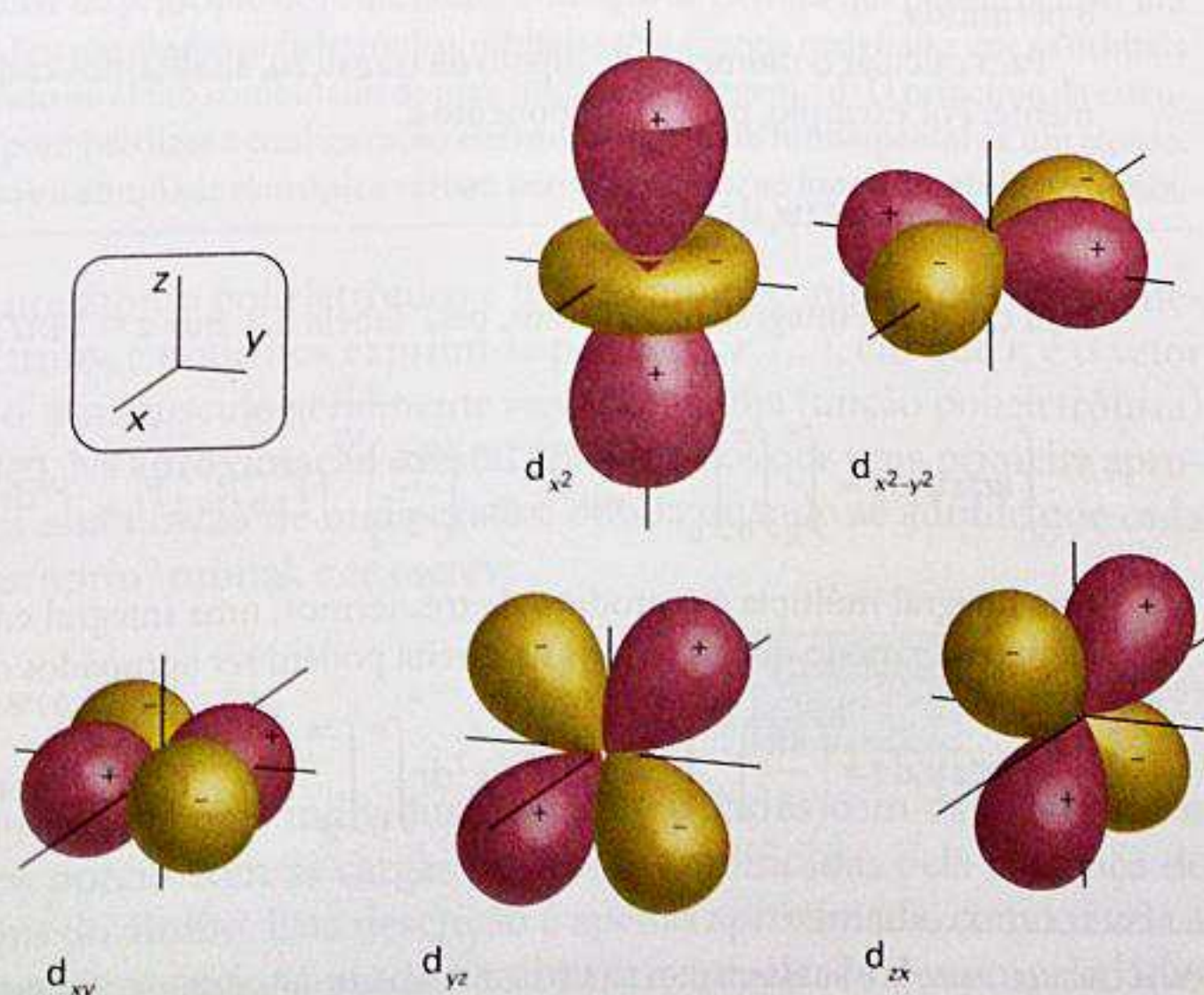



Fig. 9.16 Superfícies de contorno dos orbitais d. Os dois planos nodais de cada orbital passam pelo núcleo e separam os lobos correspondentes. As regiões claras e escuras representam regiões onde as funções de onda têm sinais contrários.

InterAtividade Para ganhar entendimento sobre a forma dos orbitais f, use um software matemático para fazer as superfícies de contorno dos harmônicos esféricos $Y_{3,m_l}(\theta,\phi)$.

9.3 Transições espectroscópicas e regras de seleção

Ponto fundamental As transições espectroscópicas permitidas em átomos são governadas pelas regras de seleção que surgem do momento angular unitário do fóton e da conservação do momento angular.

As energias dos átomos hidrogenoides são dadas pela Eq. 9.9. Quando o elétron sofre uma **transição**, uma mudança de estado, passando de um orbital com os números quânticos n_1, l_1, m_{l1}, para outro orbital (de energia mais baixa) com os números quânticos n_2, l_2, m_{l2}, ele sofre uma variação de energia ΔE e o excesso de energia aparece como um fóton de radiação eletromagnética com a frequência ν dada pela condição de frequência de Bohr (Eq. 7.14).

É tentador imaginar que todas as transições sejam permitidas e que o espectro de fótons seja fruto das transições de um elétron de um orbital inicial para qualquer outro orbital. Entretanto, isto não ocorre, pois o fóton tem um momento angular de spin intrínseco correspondente a $s = 1$ (Seção 8.8). A variação do momento angular do elétron deve compensar o momento angular levado pelo fóton. Por exemplo, um elétron num orbital d (com $l = 2$) não pode fazer uma transição para um orbital s (com $l = 0$), pois o fóton não tem como levar o momento angular em excesso. Analogamente, um elétron s não pode fazer uma transição para outro orbital s, pois não haveria mudança do momento angular capaz de compensar o momento angular levado pelo fóton. Por isso, algumas transições espectroscópicas são **permitidas**, isto é, podem ocorrer, enquanto outras são **proibidas**, isto é, não podem ocorrer.

Uma **regra de seleção** é um enunciado das condições sob as quais as transições são permitidas. São deduzidas (para os átomos) pela identificação das transições que conservam o momento angular quando um fóton é emitido ou absorvido. Mostramos na *Justificativa* a seguir, que as regras de seleção dos átomos hidrogenoides são

$$\Delta l = \pm 1 \qquad \Delta m_l = 0, \pm 1 \tag{9.24}$$

Regras de seleção para átomos hidrogenoides

O número quântico principal n pode se alterar arbitrariamente, de maneira compatível com Δl, pois ele não se relaciona diretamente com o momento angular.

Justificativa 9.4 *A identificação de regras de seleção*

A ideia clássica por trás de uma transição espectroscópica é que, para um átomo ou molécula ser capaz de interagir com o campo eletromagnético e absorver ou criar um fóton de frequência ν, ele deve ter, pelo menos transientemente, um dipolo que oscila na mesma frequência. Este dipolo transiente é expresso quanticamente em termos do **momento de dipolo da transição**, μ_{fi}, entre os estados inicial e final, em que[1]

$$\mu_{fi} = \int \psi_f^* \hat{\mu} \psi_i \, d\tau \tag{9.25}$$

e $\hat{\mu}$ é o operador do momento de dipolo elétrico. No caso de um átomo monoeletrônico, $\hat{\mu}$ é multiplicar por $-er$, tendo as componentes $\mu_x = -ex$, $\mu_y = -ey$ e $\mu_z = -ez$. Se o momento de dipolo da transição for nulo, a transição é proibida. Se não for nulo, a transição é permitida.

Para calcular o momento de dipolo da transição, analisamos cada componente isoladamente. Por exemplo, para a componente z,

$$\mu_{z,fi} = -e \int \psi_f^* z \psi_i \, d\tau$$

Para calcular a integral, observamos, pela Tabela 8.2, que $z = (4\pi/3)^{1/2} r Y_{1,0}$, de modo que

$$\int \psi_f^* z \psi_i d\tau = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \overbrace{R_{n_f l_f} Y_{l_f, m_{l,f}}^*}^{\psi_f^*} \overbrace{\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} r Y_{1,0}}^{z} \overbrace{R_{n_i l_i} Y_{l_i, m_{l,i}}}^{\psi_i} \overbrace{r^2 dr \, \text{sen}\, \theta d\theta d\phi}^{d\tau}$$

Esta integral múltipla é o produto de três termos, uma integral em r e duas integrais nos ângulos, de modo que os termos na direita podem ser agrupados do seguinte modo:

$$\int \psi_f^* z \psi_i d\tau = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} \int_0^\infty R_{n_f l_f} r R_{n_i l_i} r^2 dr \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l_f, m_{l,f}}^* Y_{1,0} Y_{l_i, m_{l,i}} \, \text{sen}\, \theta d\theta d\phi$$

[1] Veja *Quanta, matéria e mudança* (2011), LTC Editora, para uma dedução detalhada da forma da Eq. 9.25.

De acordo com as propriedades dos harmônicos esféricos (Tabela 8.2), a integral

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} Y^*_{l_f,m_{l,f}} Y_{1,m} Y_{l_i,m_{l,i}} \operatorname{sen}\theta \mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi$$

é nula, a menos que $l_f = l_i \pm 1$ e $m_{l,f} = m_{l,i} + m$. Como estamos admitindo $m = 0$ neste caso, a integral sobre os ângulos, e portanto a componente z do momento de dipolo da transição, é nula, a menos que $\Delta l = \pm 1$ e $\Delta m_l = 0$, o que é parte das regras de seleção. O mesmo procedimento, com as componentes x e y, leva ao conjunto completo das regras.

• **Uma breve ilustração**

A fim de identificar os orbitais para os quais um elétron 4d pode efetuar transições radiativas, identificamos inicialmente o valor de l e depois aplicamos a regra de seleção correspondente. Como $l = 2$, o orbital final deve ter $l = 1$ ou 3. Então, o elétron pode fazer uma transição do orbital 4d para qualquer orbital np (com a restrição $\Delta m_l = 0, \pm 1$) ou para qualquer orbital nf (com a mesma restrição mencionada). Não pode, porém, fazer uma transição para qualquer outro orbital, e assim uma transição para um orbital ns ou para outro orbital nd é proibida. •

Exercício proposto 9.7 Para que orbitais um elétron 4s pode fazer transições radiativas? [somente para orbitais np]

As regras de seleção explicam a estrutura do **diagrama de Grotrian** (Fig. 9.17), que resume as energias dos estados e das transições entre eles. No diagrama, as espessuras das linhas das transições simbolizam as intensidades relativas das linhas espectrais; veremos como determinar intensidades de transição na Seção 13.2.

Fig. 9.17 Diagrama de Grotrian resumindo a origem e a natureza do espectro do hidrogênio atômico. As transições são caracterizadas pelos seus números de onda (em cm^{-1}).

As estruturas dos átomos polieletrônicos

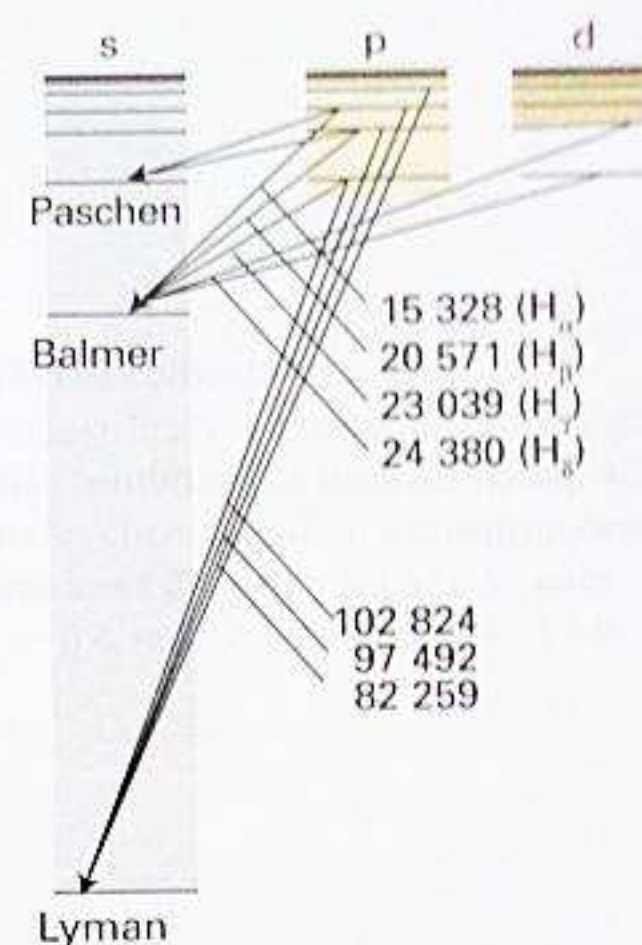
A equação de Schrödinger dos átomos polieletrônicos é muito complicada, pois todos os elétrons interagem uns com os outros. Uma consequência importante dessas interações é que os orbitais com o mesmo valor de n, mas diferentes valores de l, não são mais degenerados em um átomo polieletrônico. Mesmo no caso de um átomo de hélio, com apenas dois elétrons, não se pode chegar à expressão analítica dos orbitais e das energias, e é indispensável lançar mão de aproximações. Adotaremos uma abordagem simples com base no que já sabemos sobre a estrutura dos átomos hidrogenoides. Depois veremos o tipo de cálculo numérico que se usa para chegar a valores acurados das funções de onda e respectivas energias.

9.4 A aproximação orbital

Pontos fundamentais Na aproximação orbital, cada elétron é considerado como se ocupasse o seu próprio orbital. (a) Uma configuração é a listagem dos orbitais ocupados. (b) O princípio da exclusão de Pauli, um caso particular do princípio de Pauli, limita o número de elétrons que podem ocupar um determinado orbital. (c) Em um átomo polieletrônico, orbitais s têm energia mais baixa que os orbitais p da mesma camada devido ao efeito combinado de penetração e blindagem. (d) O princípio da estruturação é um algoritmo para predizer a configuração eletrônica do estado fundamental de um átomo. (e) A energia de ionização e a afinidade eletrônica variam periodicamente ao longo da tabela periódica.

A função de onda de um átomo polieletrônico é função muito complicada das coordenadas de todos os elétrons, e podemos exprimi-la por $\Psi(r_1, r_2, ...)$, em que r_i é o vetor posição do elétron i (o Ψ maiúsculo geralmente representa uma função polieletrônica) com a origem no núcleo. Na **aproximação orbital**, imaginamos que uma primeira aproximação razoável para esta função de onda exata é obtida quando se admite que cada elétron ocupe o seu "próprio" orbital, e se escreve

$$\Psi(r_1,r_2,\ldots) = \psi(r_1)\psi(r_2)\ldots \qquad \text{Aproximação orbital} \qquad (9.26)$$

Podemos imaginar que os orbitais individuais sejam parecidos com os orbitais dos átomos hidrogenoides, porém com as cargas nucleares modificadas pela presença de todos os outros elétrons do átomo. Esta descrição é apenas aproximada, como revela a *Justificativa* a seguir, mas proporciona modelo útil para a apreciação das propriedades

químicas dos átomos e é o ponto de partida de modelos mais aperfeiçoados da estrutura atômica.

Justificativa 9.5 *A aproximação orbital*

A aproximação orbital seria exata se não houvesse interações entre os elétrons. Para demonstrar a validade desta afirmação, basta analisar um sistema cujo hamiltoniano para a energia seja a soma de duas contribuições, uma pertinente a um elétron 1 e outra a outro elétron 2:

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$

Nos átomos reais (como o de hélio) há um termo adicional (proporcional a $1/r_{12}$) correspondente à interação dos dois elétrons:

$$\hat{H} = \overbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}}^{\hat{H}_1}\overbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}}^{\hat{H}_2} + \frac{e^2}{4\pi r_{12}}$$

mas estamos ignorando este termo. Mostraremos agora que, se $\psi(r_1)$ for uma autofunção de $\hat{H}_1$, com a energia E_1, e se $\psi(r_2)$ for uma autofunção de $\hat{H}_2$, com a energia E_2, então o produto $\psi(r_1,r_2) = \psi(r_1)\psi(r_2)$ será uma autofunção do hamiltoniano $\hat{H}$. Para isto basta escrever

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi(r_1,r_2) &= (\hat{H}_1 + \hat{H}_2)\psi(r_1)\psi(r_2) = \hat{H}_1\psi(r_1)\psi(r_2) + \psi(r_1)\hat{H}_2\psi(r_2)\\ &= E_1\psi(r_1)\psi(r_2) + \psi(r_1)E_2\psi(r_2) = (E_1 + E_2)\psi(r_1)\psi(r_2)\\ &= E\Psi(r_1,r_2)\end{aligned}$$

em que $E = E_1 + E_2$. Este é o resultado que queríamos demonstrar. Se os elétrons interagem uns com os outros (como na realidade o fazem), a prova não é válida.

(a) O átomo de hélio

A aproximação orbital nos permite exprimir a estrutura de um átomo pela sua **configuração**, isto é, pela listagem dos orbitais ocupados (geralmente, mas não necessariamente, no estado fundamental). Assim, como o estado fundamental de um átomo hidrogenoide tem o único elétron no orbital 1s, a sua configuração é $1s^1$ (lê-se "um esse um").

O átomo de He tem dois elétrons. Podemos imaginar que se forme o átomo pela adição sucessiva dos elétrons nos orbitais do núcleo exposto (com a carga $2e$). O primeiro elétron ocupa um orbital hidrogenoide 1s, porém mais compacto do que no H, pois a carga agora corresponde a $Z = 2$. O segundo elétron junta-se ao primeiro no orbital 1s, e a configuração eletrônica do estado fundamental de He é $1s^2$.

(b) O princípio de Pauli

O lítio, com $Z = 3$, tem três elétrons. Os dois primeiros ocupam um orbital 1s, que está mais compactamente aglomerado em torno do núcleo do que o orbital semelhante no He. O terceiro elétron, porém, não se junta aos primeiros dois neste orbital 1s, pois a configuração resultante é proibida pelo **princípio da exclusão de Pauli:**

> Um orbital não pode ser ocupado por mais de dois elétrons, e, no caso de estar com dois elétrons, os spins destes elétrons têm que estar emparelhados.

Princípio da exclusão de Pauli

$m_s = +\frac{1}{2}$

$m_s = -\frac{1}{2}$

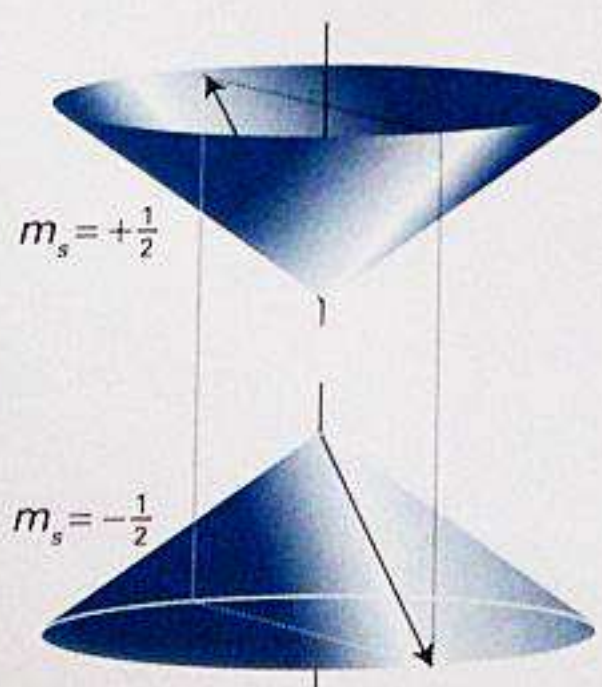



Fig. 9.18 Elétrons com spins emparelhados têm momento angular do spin resultante igual a zero. Podem ser representados por dois vetores que estão numa posição indeterminada sobre as folhas dos cones, mas sempre que um, na sua folha, aponta numa direção, o outro aponta na direção oposta; a resultante é sempre nula.

Elétrons com spins emparelhados, simbolizados por ↑↓, têm o momento angular do spin resultante igual a zero, pois o spin de um dos elétrons cancela o do outro. Se um elétron tiver $m_s = +\frac{1}{2}$, o outro terá $m_s = -\frac{1}{2}$, e os dois estão orientados sobre os respectivos cones de modo que o spin resultante seja sempre nulo (Fig. 9.18). O princípio da exclusão é a chave da estrutura dos átomos complexos, da periodicidade química e da estrutura molecular. Foi sugerido por Wolfgang Pauli, em 1924, ao tentar explicar a ausência de certas linhas no espectro do hélio. Depois, Pauli deduziu uma forma muito geral do princípio a partir de considerações teóricas.

O princípio da exclusão de Pauli aplica-se, na realidade, a qualquer par de férmions idênticos (partículas com spin semi-inteiro). Assim, aplica-se a prótons, a nêutrons e a núcleos de ^{13}C (todos têm spin $\frac{1}{2}$) e a núcleos de ^{35}Cl (que têm spin $\frac{3}{2}$). Não se aplica a

bósons idênticos (partículas com spin inteiro), por exemplo, aos fótons (spin 1) e aos núcleos de ^{12}C (spin 0). Qualquer número de bósons idênticos pode ocupar o mesmo estado (isto é, ser descrito pela mesma função de onda).

O princípio *da exclusão* de Pauli é um caso especial do **princípio de Pauli:**

> Quando os índices de quaisquer dois férmions idênticos forem permutados, a função de onda total troca de sinal. Quando os índices de quaisquer dois bósons idênticos forem permutados, a função de onda total mantém o seu sinal original.

Princípio de Pauli

Um breve comentário

Uma justificativa mais contundente para tomar combinações lineares na Eq. 9.28 é que elas correspondem a autofunções dos operadores de spin total S^2 e S_z, com $M_S = 0$ e, respectivamente, $S = 1$ e 0.

Por "função de onda total" entendemos a função de onda completa, incluindo o spin das partículas. Para ver que o princípio de Pauli implica o princípio da exclusão de Pauli, consideramos a função de onda de dois elétrons $\psi(1,2)$. O princípio de Pauli afirma, traduzindo comportamento natural (cuja explicação tem suas raízes na teoria da relatividade), que a função de onda muda de sinal se os índices 1 e 2 forem permutados, sempre que aparecerem na função:

$$\psi(2,1) = -\psi(1,2) \tag{9.27}$$

Suponhamos que dois elétrons em um átomo ocupem um orbital ψ; então, na aproximação orbital, a função de onda geral é $\psi(1)\psi(2)$. Para aplicar o princípio de Pauli, devemos analisar a função de onda total, que inclui o spin. Há diversas possibilidades para os dois spins: ambos α, simbolizados por $\alpha(1)\alpha(2)$, ambos β, simbolizados por $\beta(1)\beta(2)$, um α e outro β, simbolizados por $\alpha(1)\beta(2)$ ou por $\alpha(2)\beta(1)$. Como não podemos saber qual é o elétron α e qual o β, no último caso é conveniente exprimir os estados do spin como as seguintes combinações lineares (normalizadas):

$$\begin{aligned}\sigma_+(1,2) &= (1/2^{1/2})\{\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\}\\ \sigma_-(1,2) &= (1/2^{1/2})\{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\}\end{aligned} \tag{9.28}$$

Essas combinações permitem a um spin ser α ou β com a mesma probabilidade. A função de onda total do sistema é, portanto, o produto da parte orbital e uma das quatro funções do estado do spin:

$$\begin{array}{ll}\psi(1)\psi(2)\alpha(1)\alpha(2) & \psi(1)\psi(2)\beta(1)\beta(2)\\ \psi(1)\psi(2)\sigma_+(1,2) & \psi(1)\psi(2)\sigma_-(1,2)\end{array} \tag{9.29}$$

O princípio de Pauli afirma que, para uma função de onda ser aceitável (no caso de elétrons), é preciso que mude de sinal quando os elétrons forem permutados. Em qualquer dos casos mencionados, a troca dos índices 1 e 2 converte o fator $\psi(1)\psi(2)$ em $\psi(2)\psi(1)$, o que não provoca qualquer alteração, pois a ordem de multiplicação das funções não altera o produto. O mesmo acontece com os produtos $\alpha(1)\alpha(2)$ e $\beta(1)\beta(2)$. Assim, os dois primeiros produtos não são funções permitidas, pois não têm o sinal alterado na permutação dos índices. A combinação $\sigma_+(1,2)$ se altera, na permutação, para

$$\sigma_+(2,1) = (1/2^{1/2})\{\alpha(2)\beta(1) + \beta(2)\alpha(1)\} = \sigma_+(1,2)$$

pois é simplesmente a função original escrita de maneira diferente. O terceiro produto, portanto, também é recusado. Finalmente, vejamos $\sigma_-(1,2)$:

$$\begin{aligned}\sigma_-(2,1) &= (1/2^{1/2})\{\alpha(2)\beta(1) - \beta(2)\alpha(1)\}\\ &= -(1/2^{1/2})\{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\} = -\sigma_-(1,2)\end{aligned}$$

Esta combinação muda de sinal (é "antissimétrica"). O produto $\psi(1)\psi(2)\sigma_-(1,2)$ também troca de sinal na permutação das partículas e é, por isso, uma função aceitável.

Vemos então que apenas um dos quatro estados possíveis é permitido pelo princípio de Pauli, e o sobrevivente é o que tem os spins α e β emparelhados. Este é o conteúdo do princípio da exclusão de Pauli. Este princípio é irrelevante quando os orbitais ocupados pelos elétrons são diferentes, e os dois elétrons podem então ter (embora não necessariamente) os mesmos estados do spin. Porém, mesmo neste caso, a função de onda global deve ser antissimétrica e satisfazer ao próprio princípio de Pauli.

Uma consideração final a respeito do que foi dito é que o produto $\psi(1)\psi(2)\sigma_-(1,2)$ pode ser escrito como um determinante:

$$\frac{1}{2^{1/2}}\begin{vmatrix}\psi(1)\alpha(1) & \psi(2)\alpha(2)\\ \psi(1)\beta(1) & \psi(2)\beta(2)\end{vmatrix} = \frac{1}{2^{1/2}}\{\psi(1)\alpha(1)\psi(2)\beta(2) - \psi(2)\alpha(2)\psi(1)\beta(1)\}$$
$$= \psi(1)\psi(2)\sigma_-(1,2)$$

Qualquer função de onda aceitável para uma espécie de camada fechada pode ser expressa por um **determinante de Slater**, como são conhecidos esses determinantes. De modo geral, para N elétrons em orbitais $\psi_a, \psi_b, \ldots$

$$\Psi(1,2,\ldots,N)=\frac{1}{(N!)^{1/2}}\begin{vmatrix}\psi_a(1)\alpha(1) & \psi_a(2)\alpha(2) & \psi_a(3)\alpha(3) & \ldots & \psi_a(N)\alpha(N)\\ \psi_a(1)\beta(1) & \psi_a(2)\beta(2) & \psi_a(3)\beta(3) & \ldots & \psi_a(N)\beta(N)\\ \psi_b(1)\alpha(1) & \psi_a(2)\alpha(2) & \psi_b(3)\alpha(3) & \ldots & \psi_b(N)\alpha(N)\\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots\\ \psi_z(1)\beta(1) & \psi_z(2)\beta(2) & \psi_z(3)\beta(3) & \ldots & \psi_z(N)\beta(N)\end{vmatrix} \quad (9.30a)$$

Escrever uma função de onda de átomos polieletrônicos desta forma garante que ela seja antissimétrica sob a troca de qualquer par de elétrons, como é verificado no Problema 9.23. Como um determinante de Slater ocupa muito espaço, ele é geralmente representado pela sua diagonal principal, como em

$$\Psi(1,2,\ldots,N)=\left(\frac{1}{N!}\right)^{1/2}\det|\psi_a^{\alpha}(1)\psi_a^{\beta}(2)\psi_b^{\alpha}(3)\cdots\psi_z^{\beta}(N)| \quad [9.30b]$$

Notação para um determinante de Slater

Podemos agora retornar ao lítio. No Li ($Z = 3$), o terceiro elétron não pode ir para o orbital 1s, que está cheio: a camada K está *completa* e os dois elétrons formam uma **camada fechada**. Como uma camada deste tipo é semelhante à camada fechada característica do átomo de He, representamo-la por [He]. O terceiro elétron não pode entrar na camada K e deve ocupar o orbital seguinte disponível, que tem $n = 2$ e pertence à camada L. Temos, porém, que saber se o orbital mais favorável à ocupação é o orbital 2s ou um dos orbitais 2p, para saber qual das duas configurações $[He]2s^1$ ou $[He]2p^1$ é a de menor energia.

(c) Penetração e blindagem

Diferentemente do que acontece nos átomos hidrogenoides, os orbitais 2s e 2p (e, em geral, todas as subcamadas de uma certa camada) não são degenerados nos átomos polieletrônicos. Um elétron em um átomo polieletrônico sofre repulsão coulombiana de todos os outros elétrons do átomo. Se estiver à distância r do núcleo, ele sofre uma repulsão que pode ser representada por uma carga puntiforme negativa localizada no núcleo e igual, em módulo, à carga total dos elétrons que estão no interior de uma esfera de raio r (Fig. 9.19). O efeito desta carga puntiforme negativa, promediada para todas as localizações do elétron, é reduzir a carga do núcleo de Ze, sua carga total, para $Z_{ef}e$, a chamada **carga nuclear efetiva**. Em todas as terminologias, Z_{ef} é chamada "carga nuclear efetiva". Dizemos que o elétron sofre o efeito de uma carga nuclear **blindada**, e a diferença entre Z e Z_{ef} é a **constante de blindagem**, σ:

$$Z_{ef} = Z - \sigma \quad [9.31]$$

Carga nuclear efetiva

Os elétrons, na realidade, não "bloqueiam" a atração coulombiana do núcleo. A constante de blindagem é uma maneira simples de explicar o efeito líquido da atração nuclear e das repulsões eletrônicas em termos de uma única carga equivalente localizada no centro do átomo.

A constante de blindagem é diferente para os elétrons s e p, pois são diferentes as respectivas distribuições radiais (Fig. 9.20). Um elétron s tem maior **penetração** através das camadas internas do que um elétron p da mesma camada, tendo maior probabilidade de ser encontrado próximo ao núcleo do que um elétron p (a função de onda do orbital p, como vimos, é nula no núcleo). Como somente os elétrons no interior da esfera definida pela posição do elétron (na realidade os elétrons do cerne do átomo) contribuem para a blindagem, um elétron s sofre blindagem menor do que um elétron p. Por isso, pelos efeitos combinados da penetração e da blindagem, um elétron s está mais fortemente ligado do que um elétron p da mesma camada. Da mesma forma, um elétron d penetra menos do que um elétron p da mesma camada (a função de onda de um orbital d varia com r^2 nas vizinhanças do núcleo, enquanto um orbital p varia com r), e por isso sofre blindagem mais acentuada.

As constantes de blindagem dos diferentes tipos de elétrons nos átomos foram calculadas pelas funções de onda obtidas na resolução numérica da equação de Schrödinger

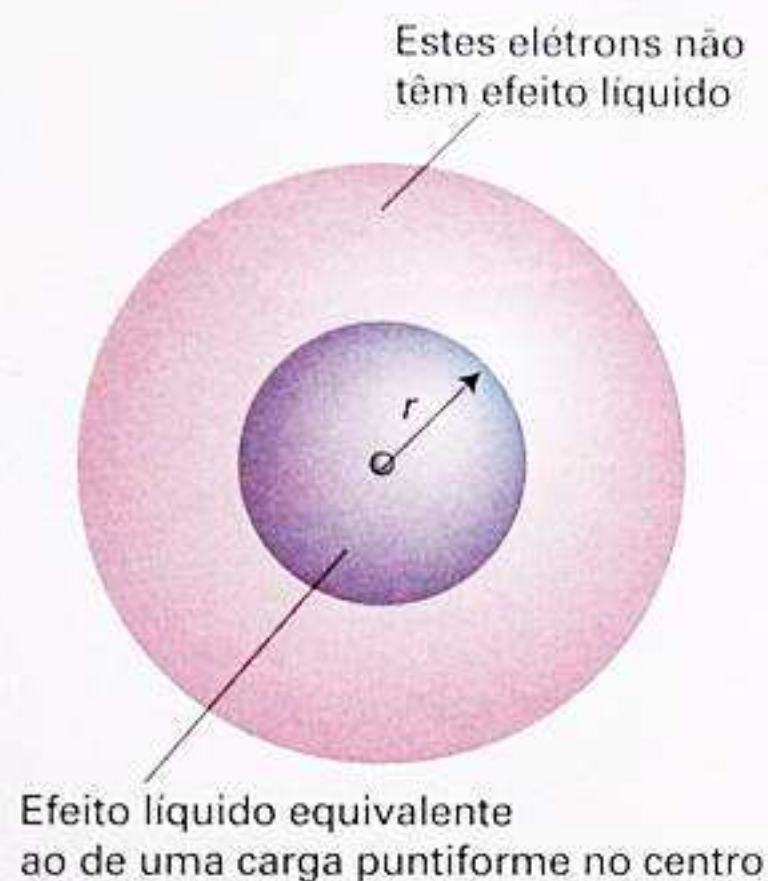



Fig. 9.19 Um elétron, a uma distância r do núcleo, sofre repulsão coulombiana de todos os elétrons que estão numa esfera de raio r e que são equivalentes a uma carga puntiforme negativa localizada no núcleo. A carga negativa reduz a carga nuclear do seu valor Ze para $Z_{ef}e$.

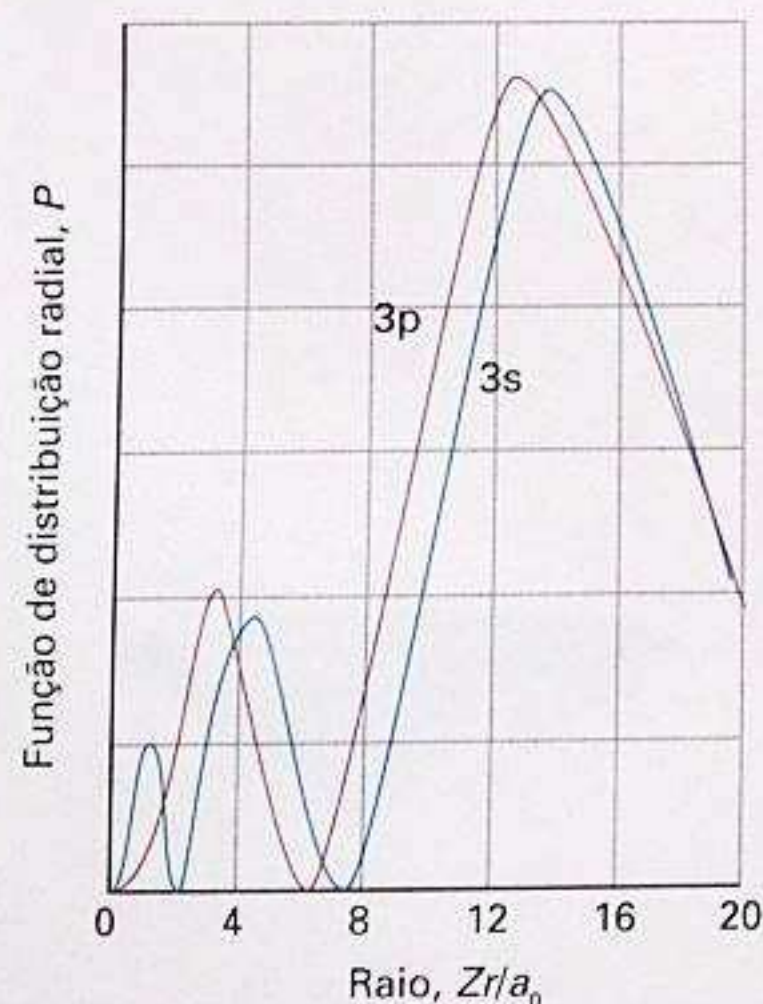



Fig. 9.20 Um elétron em um orbital s (no caso um orbital 3s) encontra-se mais próximo provavelmente ao núcleo do que um elétron em um orbital p da mesma camada (observe a pequena distância entre o núcleo e o máximo mais interno do orbital 3s em $r = 0$). Por isso, um elétron *s* é menos blindado em relação ao núcleo do que outro elétron p e é mais firmemente ligado.

InterAtividade Calcule e faça os gráficos como nesta figura para $n = 4$.

do átomo (Tabela 9.2). Vemos que, em geral, os elétrons s da camada de valência sofrem a ação da carga nuclear efetiva maior do que os elétrons p, embora existam discrepâncias episódicas. Voltaremos a este ponto brevemente.

Em virtude da penetração e da blindagem, as energias das subcamadas de uma camada nos átomos polieletrônicos (aquelas com o mesmo valor de n, mas diferentes valores de l) estão, em geral, na ordem s < p < d < f. Os orbitais de uma dada subcamada (aqueles com o mesmo valor de l, mas diferentes valores de m_l) continuam a ser degenerados, pois todos têm as mesmas características radiais e sentem a mesma carga nuclear efetiva.

Tabela 9.2* Carga nuclear efetiva, $Z_{ef} = Z - \sigma$

Elemento	Z	Orbital	Z_{ef}
He	2	1s	1,6875
C	6	1s	5,6727
		2s	3,2166
		2p	3,1358

* Mais valores são apresentados na *Seção de dados*.

Podemos completar agora a história do Li. Como a camada com $n = 2$ tem duas subcamadas não degeneradas, com a energia do orbital 2s mais baixa que a dos três orbitais 2p, o terceiro elétron ocupa o orbital 2s. Esta ocupação resulta na configuração do estado fundamental $1s^2 2s^1$, com o núcleo central envolvido por uma camada completa, semelhante à do hélio, com dois elétrons 1s, e, em torno dela, o elétron 2s, numa subcamada mais difusa. Os elétrons nas camadas mais externas do átomo, no respectivo estado fundamental, são os **elétrons de valência**, pois são os responsáveis, em grande parte, pelas ligações químicas que o átomo pode efetuar. O elétron de valência do Li é, portanto, um elétron 2s, e os outros dois elétrons pertencem ao cerne do átomo.

(d) O princípio da estruturação

A generalização deste procedimento constitui o chamado **princípio da estruturação**, ou "princípio do *Aufbau*", conforme denominação original em alemão. Este princípio normalmente é apresentado nos cursos introdutórios. Imaginamos o núcleo de número atômico Z e depois vamos ocupando os orbitais, sucessivamente, com os Z elétrons. A ordem de ocupação é

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s

e cada orbital pode acomodar até dois elétrons. Como exemplo, consideremos o átomo de carbono, para o qual $Z = 6$ e são seis os elétrons a acomodar. Dois elétrons entram e ocupam o orbital 1s, dois outros ocupam o orbital 2s, e restam dois elétrons para ocupar os orbitais da subcamada 2p. Desta forma, a configuração do C no estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^2$, ou, um pouco mais sucintamente, $[He]2s^2 2p^2$. O símbolo [He] representa o cerne $1s^2$ semelhante ao do hélio. Podemos, porém, ser mais precisos: podemos imaginar que os dois últimos elétrons ocupem orbitais 2p diferentes, pois assim ficam, em média, mais afastados um do outro e repelem-se menos do que se estivessem num mesmo orbital. Assim, por exemplo, podemos imaginar que um elétron ocupe um orbital $2p_x$ e o outro o orbital $2p_y$ (as identificações x, y e z são arbitrárias; seria igualmente conveniente usar as formas complexas desses orbitais). Então, a configuração de mais baixa energia do átomo é $[He]2s^2 2p_x^1 2p_y^1$. A mesma regra vale, sempre que forem disponíveis para ocupação orbitais degenerados de uma subcamada. Assim, outra regra para o princípio da estruturação é:

> Os elétrons ocupam orbitais diferentes de uma subcamada antes de ocupar duplamente qualquer um deles.

Por exemplo, o nitrogênio ($Z = 7$) tem a configuração $[He]2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, e somente quando chegamos ao oxigênio ($Z = 8$) aparece um orbital 2p duplamente ocupado, dando $[He]2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$. Quando os elétrons ocupam isoladamente um orbital usamos a **regra de Hund da máxima multiplicidade**:

> Um átomo no seu estado fundamental adota uma configuração com o maior número possível de elétrons não emparelhados.

Regra da multiplicidade máxima de Hund

A explicação da regra de Hund é delicada e reflete a propriedade quântica da **correlação de spins**, pela qual, como será demonstrada na *Justificativa* a seguir, os elétrons com spins paralelos comportam-se como se tivessem a tendência de permanecerem bem afastados e, assim, de se repelirem mutuamente com menor intensidade. Assim, o efeito da correlação de spins é permitir que o átomo encolha levemente, de modo que a interação elétron-núcleo se intensifica quando os spins estão paralelos. Podemos então concluir que, no respectivo estado fundamental, o átomo de carbono tem os dois elétrons 2p com o mesmo spin, o átomo de N tem todos os três elétrons 2p com o mesmo spin e que os dois elétrons 2p em diferentes orbitais do átomo de O têm também o mesmo spin (é claro que os dois no orbital $2p_x$ estão, obrigatoriamente, emparelhados).

Justificativa 9.6 *Correlação de spin*

Seja um elétron 1 descrito pela função de onda $\psi_a(r_1)$ e um elétron 2 descrito pela função de onda $\psi_b(r_2)$. Na aproximação orbital, a função de onda conjunta é o produto $\psi = \psi_a(r_1)\psi_b(r_2)$. Esta função de onda, porém, não é aceitável, pois sugere que seja bem conhecido o elétron que ocupa certo orbital, mas é evidente que não podemos identificar especificamente cada elétron. Desta forma, a descrição correta da função de onda, compatível com a mecânica quântica, é uma das duas expressões seguintes:

$$\Psi_{\pm} = (1/2^{1/2})\{\psi_a(r_1)\psi_b(r_2) \pm \psi_b(r_1)\psi_a(r_2)\}$$

Conforme o princípio de Pauli, como a função Ψ_+ é simétrica na permuta das partículas, ela tem que ser multiplicada por uma função antissimétrica do spin (que simbolizamos por σ_-). Esta combinação corresponde a um estado de spins emparelhados. A outra função, Ψ_-, é antissimétrica e deve ser multiplicada por uma das três funções simétricas do estado do spin. Estes três estados simétricos correspondem a elétrons com spins paralelos (veja a Seção 9.8 com a explicação deste ponto).

Vejamos agora os valores das duas combinações quando um elétron se aproxima do outro, e $r_1 = r_2$. A função Ψ_- se anula, e então é nula a probabilidade de os dois elétrons estarem muito próximos quando os respectivos spins forem paralelos. A outra combinação não é nula quando os dois elétrons estão muito próximos. Como os dois elétrons têm distribuições espaciais diferentes, conforme os spins sejam ou não paralelos, conclui-se que a interação coulombiana será diferente e que os dois estados têm energias diferentes.

O neônio, com $Z = 10$, tem a configuração [He]$2s^2 2p^6$, e a camada L está completa. Esta configuração com a camada completa é simbolizada por [Ne] e comporta-se como o cerne dos átomos dos elementos seguintes. O elétron seguinte tem que ocupar um orbital 3s, inaugurando a ocupação de uma nova camada. Assim, o átomo de Na, com $Z = 11$, tem a configuração [Ne]$3s^1$. Tal como o lítio, cuja configuração é [He]$2s^1$, o sódio tem um único elétron externo a um cerne fechado. Esta análise nos levou às origens da periodicidade química. A camada L completa-se com oito elétrons e, então, o elemento com $Z = 3$ (isto é, o Li) deve ter propriedades semelhantes às do elemento com $Z = 11$ (isto é, o Na). Da mesma forma o Be (com $Z = 4$) deve ser semelhante ao Mg (com $Z = 12$), e assim sucessivamente, até os gases nobres He ($Z = 2$), Ne ($Z = 10$) e Ar ($Z = 18$).

Nos cinco orbitais 3d podem ser acomodados dez elétrons, o que explica a configuração eletrônica do escândio até o zinco. Cálculos do tipo a ser discutido na Seção 9.5 mostram que, para esses átomos, as energias dos orbitais 3d são sempre mais baixas do que as dos orbitais 4s. Entretanto, os resultados espectroscópicos mostram que o Sc tem a configuração [Ar]$3d^1 4s^2$, em vez de [Ar]$3d^3$ ou [Ar]$3d^2 4s^1$. Para entendermos estas observações, temos que considerar a natureza das repulsões intereletrônicas nos orbitais 3d e 4s. A distância mais provável de um elétron 3d ao núcleo é menor que a de um elétron 4s; logo, dois elétrons 3d se repelem mais fortemente do que dois elétrons 4s. Como resultado, o Sc tem configuração [Ar]$3d^1 4s^2$, pois assim ficam minimizadas as fortes repulsões nos orbitais 3d. A energia total do átomo é menor, mesmo com a ocupação de elétrons no orbital 4s, de mais alta energia (Fig. 9.21). O efeito que acabamos de descrever é geralmente válido desde o Sc até o Zn, o que faz suas configurações eletrônicas terem a forma [Ar]$3d^n 4s^2$, com $n = 1$ para o Sc e $n = 10$ para o Zn. Duas exceções notáveis são o Cr, com a configuração eletrônica [Ar]$3d^5 4s^1$, e o Cu, com a configuração [Ar]$3d^{10} 4s^1$.

No gálio, o princípio da estruturação é usado da mesma forma que nos períodos anteriores. Agora, as subcamadas 4s e 4p constituem a camada de valência, e o período termina no criptônio. Como 18 elétrons intervieram desde o argônio, este período é o primeiro "período longo" da tabela periódica. A existência dos elementos do bloco d (os "metais de transição") reflete a ocupação sucessiva dos orbitais 3d. As pequenas diferenças de energias e efeitos de repulsão intereletrônica ao longo da sequência são a origem da rica complexidade da química inorgânica dos metais do bloco d. Participação semelhante dos orbitais f, no sexto e no sétimo períodos da tabela periódica, explica a formação do bloco f (lantanoides e actinoides).

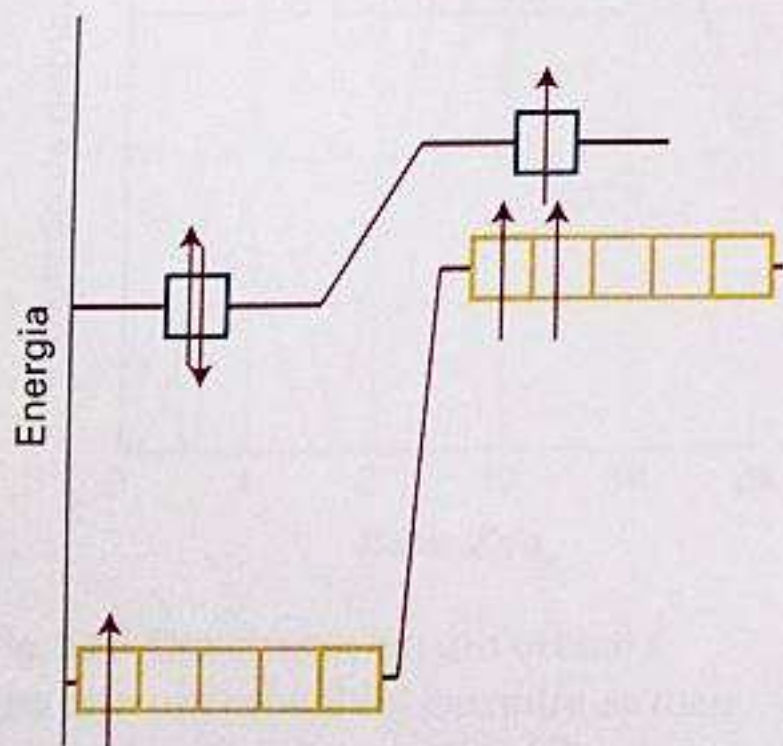
Obtemos as configurações dos cátions dos elementos dos blocos s, p e d da tabela periódica pela remoção de elétrons da configuração dos átomos neutros, no estado fundamental, obedecendo a uma certa ordem. Inicialmente, removem-se os elétrons de valência p, depois os elétrons de valência s e finalmente tantos elétrons d quantos forem necessários para atingir a carga do íon. Por exemplo, como a configuração do V é [Ar]$3d^3 4s^2$, o cátion V^{2+} tem a configuração [Ar]$3d^3$. É razoável que se removam os elétrons 4s, mais energéticos, para a formação do cátion; não é óbvio, no entanto, por que ser a configuração [Ar]$3d^3$ do íon V^{2+} preferível à configuração [Ar]$3d^1 4s^2$, encontra-

Energia

Fig. 9.21 As fortes repulsões intereletrônicas nos orbitais 3d são minimizadas no estado fundamental do Sc se o átomo tiver a configuração [Ar]$3d^1 4s^2$ (mostrada à esquerda), em vez da configuração [Ar]$3d^2 4s^1$ (mostrada à direita). A energia total do átomo é menor quando ele tem a configuração [Ar]$3d^1 4s^2$, mesmo com a ocupação do orbital 4s, de mais alta energia.

da no átomo isoeletrônico Sc. Os cálculos mostram que a diferença de energia entre as duas configurações depende do valor de Z_{ef}. À medida que Z_{ef} aumenta, a transferência de um elétron 4s para um orbital 3d é favorecida, pois as repulsões intereletrônicas são compensadas por interações atrativas entre o núcleo e os elétrons no orbital compacto 3d. De fato, os cálculos mostram que, para um valor suficientemente alto de Z_{ef}, a configuração $[Ar]3d^3$ tem energia mais baixa que $[Ar]3d^1 4s^2$. Esta conclusão explica por que o V^{2+} tem uma configuração $[Ar]3d^3$ e também explica as configurações $[Ar]4s^0 3d^n$ observadas nos íons M^{2+} do Sc ao Zn.

As configurações dos ânions do bloco p se deduzem pela continuação do processo de estruturação e adição de elétrons ao átomo neutro até que se tenha atingido a configuração do gás nobre seguinte na tabela periódica. Assim, a configuração do O^{2-} se obtém pela adição de dois elétrons ao $[He]2s^2 2p^4$, dando $[He]2s^2 2p^6$, a mesma configuração do neônio.

(e) Energias de ionização e afinidades eletrônicas

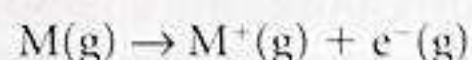
A energia mínima necessária para remover um elétron de um átomo polieletrônico é a **energia da primeira ionização**, I_1, do elemento. A **energia da segunda ionização**, I_2, é a energia mínima para remover um segundo elétron (do cátion com carga unitária). A variação de energia da primeira ionização, ao longo da tabela periódica, aparece na Fig. 9.22, e alguns dados numéricos estão na Tabela 9.3. Na análise termodinâmica é necessária, muitas vezes, a **entalpia-padrão de ionização**, $\Delta_{ion}H^{\circ}$. Como se demonstra na *Justificativa* que vem a seguir, as duas grandezas estão relacionadas por

$$\Delta_{ion}H^{\circ}(T) = I_1 + \tfrac{5}{2}RT \tag{9.32}$$

A 298 K, a diferença entre a entalpia de ionização e a energia de ionização é de 6,20 kJ mol^{-1}.

Justificativa 9.7 *Entalpia e energia de ionização*

A lei de Kirchhoff (Seção 2.9 e Eq. 2.36) mostra que a entalpia da reação para

$$M(g) \rightarrow M^{+}(g) + e^{-}(g)$$

à temperatura T está relacionada com o valor em $T = 0$ por

$$\Delta_r H^{\circ}(T) = \Delta_r H^{\circ}(0) + \int_0^T \Delta_r C_p^{\circ} \mathrm{d}T$$

A capacidade calorífica molar, a pressão constante, de cada espécie na reação é $\frac{5}{2}R$, de modo que $\Delta_r C_p^{\circ} = +\frac{5}{2}R$. A integral desta expressão, portanto, é $\frac{5}{2}RT$. A entalpia da reação a $T = 0$ coincide com a energia de ionização (molar), I_1. Deduz-se então a Eq. 9.33. A mesma expressão vale para cada ionização sucessiva. Assim, a entalpia de ionização global para a formação do M^{2+} é

$$\Delta_r H^{\circ}(T) = I_1 + I_2 + 5RT$$

A afinidade eletrônica, E_{ae}, é a energia desprendida quando um elétron se liga ao átomo da espécie química, em fase gasosa (Tabela 9.4). Numa convenção trivial, lógica (a que aderimos), porém não geral, a afinidade eletrônica é positiva se houver desprendi-

Tabela 9.3* Energias da primeira e da segunda ionização

Elemento	$I_1/(kJ\ mol^{-1})$	$I_2/(kJ\ mol^{-1})$
H	1312	
He	2372	5251
Mg	738	1451
Na	496	4562

* Mais valores são apresentados na *Seção de dados*.

Tabela 9.4* Afinidades eletrônicas, $E_{ae}/(kJ\ mol^{-1})$

Cl	349		
F	322		
H	73		
O	141	O^{-}	−844

* Mais valores são apresentados na *Seção de dados*.

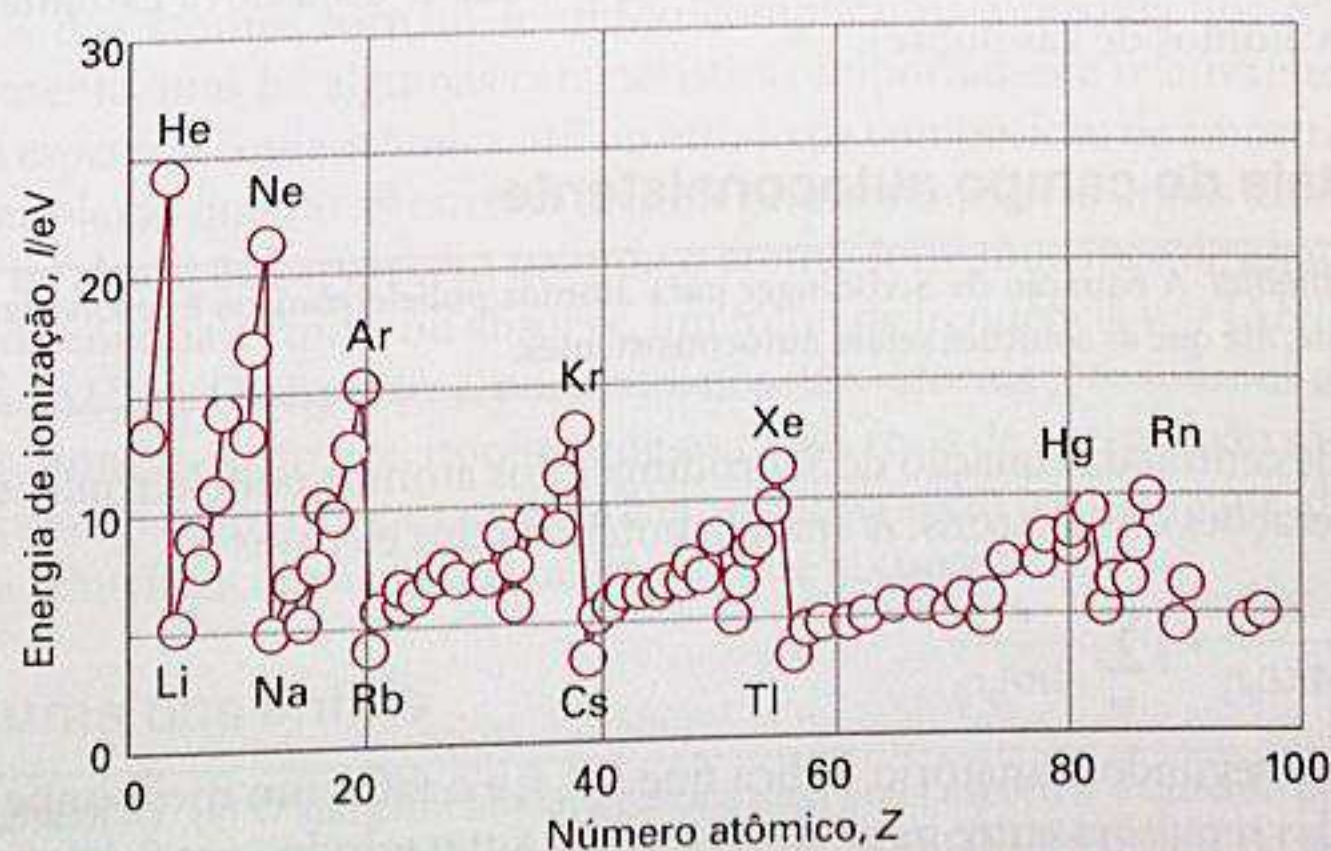



Fig. 9.22 Energias da primeira ionização dos elementos em função do número atômico.

mento de energia na ligação do elétron ao átomo (ou seja, se $E_{ae} > 0$, a reação de ligação é exotérmica). Por um raciocínio semelhante ao que se fez na *Justificativa* anterior, a **entalpia-padrão de ganho de elétron**, $\Delta_{ge}H^{\circ}$, à temperatura T, está relacionada com a afinidade eletrônica pela equação

$$\Delta_{ge}H^{\circ}(T) = -E_{ae} - \tfrac{5}{2}RT \qquad (9.33)$$

Observe a mudança de sinais. Nos ciclos termodinâmicos, a parcela $\frac{5}{2}RT$ que aparece na Eq. 9.32 cancela-se com a parcela semelhante à da Eq. 9.33, de modo que se podem usar, diretamente, as energias de ionização e as afinidades eletrônicas. Outro ponto a assinalar é que a entalpia do ganho de elétron de uma espécie X é o negativo da entalpia de ionização do seu íon negativo:

$$\Delta_{ge}H^{\circ}(X) = -\Delta_{ion}H^{\circ}(X^{-}) \qquad (9.34)$$

Como a energia de ionização é, frequentemente, mais fácil de medir do que a afinidade eletrônica, esta relação pode ser usada para determinar valores numéricos da afinidade eletrônica.

Como já é familiar dos cursos introdutórios, as energias de ionização e as afinidades eletrônicas exibem periodicidades. As primeiras são mais regulares do que as últimas e vamos nos concentrar nelas. O lítio tem uma energia de primeira ionização baixa: seu elétron mais externo está bem blindado em relação ao núcleo pela estrutura do cerne atômico ($Z_{ef} = 1{,}3$, enquanto $Z = 3$). A energia de ionização do berílio ($Z = 4$) é mais elevada, mas é menor do que a do boro, pois neste o elétron mais externo ocupa um orbital 2p e está menos ligado do que se estivesse num orbital 2s. A energia de ionização aumenta do boro para o nitrogênio, levando em conta o aumento da carga nuclear. Entretanto, a energia de ionização do oxigênio é menor do que seria esperado por simples extrapolação. A explicação é que o oxigênio tem um orbital 2p duplamente ocupado, e as repulsões elétron-elétron aumentam mais do que o esperado pela simples extrapolação ao longo da linha. Além disso, a perda de um elétron 2p pelo oxigênio provoca uma configuração com uma subcamada completa pela metade (como no N), e esta configuração tem energia muito baixa. Por isso, a energia do $O^{+} + e^{-}$ é mais baixa do que seria esperado, e a energia de ionização correspondente é também mais baixa. (A mesma queda, no período seguinte, entre o fósforo e o enxofre, é semelhante, mas menos pronunciada, pois os orbitais são mais difusos.) Os valores da energia de ionização para o oxigênio, o flúor e o neônio estão quase sobre uma mesma reta, e o crescimento dessas energias traduz a atração crescente entre os núcleos mais carregados e os elétrons mais externos.

O elétron mais externo no sódio ($Z = 11$) é 3s. Está bem distante do núcleo, cuja carga está blindada por um cerne compacto, blindado, com a configuração do neônio, que resulta em $Z_{ef} \approx 2{,}5$. Devido a isso, a energia de ionização do sódio é bem menor do que a do neônio ($Z = 10$, $Z_{ef} \approx 5{,}8$). O ciclo periódico recomeça no sódio, e as variações das energias de ionização podem ser justificadas com razões semelhantes às já apresentadas.

As afinidades eletrônicas são maiores nas vizinhanças do flúor, pois o elétron subsidiário entra numa vacância de uma camada de valência compacta e pode interagir fortemente com o núcleo. A ligação de um elétron a um ânion (como na formação do O^{2-} a partir do O^{-}) é invariavelmente endotérmica, de modo que E_{ae} é negativa. O elétron subsidiário é repelido pela carga negativa do íon. As afinidades eletrônicas são também pequenas e podem ser negativas quando o elétron ocupa um orbital afastado do núcleo (como no caso dos átomos dos metais alcalinos mais pesados) ou quando, em consequência do princípio de Pauli, o elétron tem que ocupar uma nova camada (como é o caso com os átomos de gás nobre).

9.5 Orbitais do campo autoconsistente

Ponto fundamental **A equação de Scrödinger para átomos polieletrônicos é resolvida numérica e iterativamente, até que as soluções sejam autoconsistentes.**

A dificuldade central da equação de Schrödinger dos átomos polieletrônicos são os termos das interações dos elétrons. A energia potencial dos elétrons é

$$V = -\sum_{i} \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i} + \frac{1}{2}\sum_{i,j}{}' \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \qquad (9.35)$$

A linha ($'$) no segundo somatório indica que $i \neq j$, e o fator um meio impede a contagem dupla das repulsões entre pares de elétrons (1 interagindo com 2 é o mesmo que 2

interagindo com 1). O primeiro somatório é o total das interações atrativas dos elétrons pelo núcleo. O segundo é a interação repulsiva total; r_{ij} é a distância entre os elétrons *i* e *j*. Não se podem achar soluções analíticas da equação de Schrödinger com este termo tão complicado da energia potencial, mas é possível lançar mão de técnicas computacionais que propiciam soluções numéricas detalhadas e confiáveis para as funções de onda e para as energias. As técnicas foram imaginadas por D. R. Hartree (antes da existência de computadores) e depois modificadas por V. Fock, para levar em conta, corretamente, o princípio de Pauli. Em linhas gerais, o procedimento do **campo autoconsistente de Hartree-Fock** (sigla inglesa HF-SCF) é como se segue.

Imagine que temos uma ideia inicial sobre a estrutura do átomo. Por exemplo, para o átomo de Ne, a aproximação orbital sugere a configuração $1s^22s^22p^6$, com os orbitais aproximados por orbitais atômicos hidrogenoides. Consideramos agora um dos elétrons 2p. Podemos admitir uma equação de Schrödinger para este elétron atribuindo-lhe uma energia potencial devida à atração do núcleo e uma repulsão provocada pelos outros elétrons. Esta equação tem a forma

$$\hat{H}(1)\psi_{2p}(1) + V(\text{outros elétrons})\psi_{2p}(1) - V(\text{correção de troca})\psi_{2p}(1) = E_{2p}\psi_{2p}(1) \quad (9.36)$$

Embora a equação seja para o orbital 2p no neônio, ela depende das funções de onda de todos os outros orbitais ocupados no átomo. Uma equação semelhante pode ser escrita para os orbitais 1s e 2s do átomo. Os vários termos são os seguintes:

- O primeiro termo na esquerda é a contribuição da energia cinética e da atração do elétron pelo núcleo, justo como no átomo hidrogenoide.
- O segundo termo leva em conta a energia potencial do elétron de interesse devido aos elétrons nos outros orbitais ocupados.
- O terceiro termo é uma *correção de troca* que leva em conta os efeitos da correlação de spin discutidos anteriormente.

Não podemos nem pensar em resolver analiticamente a Eq. 9.36. Podemos, porém, resolvê-la numericamente admitindo formas aproximadas para as funções de onda de todos os outros orbitais, exceto o 2p que estamos examinando. O procedimento pode ser repetido para os outros orbitais do átomo, os orbitais 1s e 2s. A sequência de cálculos leva à forma dos orbitais 2p, 2s e 1s, e, em geral, essas formas são diferentes das que se admitiram inicialmente. Estes orbitais mais aproximados podem ser adotados para um segundo ciclo de cálculo e chega-se a um conjunto de segundas aproximações. O procedimento iterativo continua até que os orbitais e as energias calculadas num ciclo são desprezivelmente diferentes dos que se obtiveram no ciclo anterior. As soluções são, então, autoconsistentes e aceitas como a solução do problema.

A Fig. 9.23 mostra os gráficos das funções de distribuição radial HF-SCF obtidas para o sódio. As curvas mostram o agrupamento das densidades dos elétrons em camadas, como admitem há muito tempo os químicos, e exibem também as diferenças de penetração que mencionamos em outra ocasião. Os cálculos do procedimento do campo autoconsistente proporcionam, então, suporte quantitativo às discussões qualitativas que serviram de base para explicar a periodicidade química. Consolidam também a discussão, pois oferecem funções de onda detalhadas e energias precisas.

Função de distribuição radial, P

1s 2s 2p 3s

K L M

0 1 2 3

Raio, r/a_0

Fig. 9.23 Funções de distribuição radial dos orbitais do Na com base nos cálculos do método do campo autoconsistente. Veja a estruturação em camadas, com o orbital 3s externo às camadas internas K e L.

Os espectros dos átomos complexos

Os espectros dos átomos tornam-se muito complicados à medida que o número de elétrons aumenta, mas há algumas características importantes e relativamente simples que fazem a espectroscopia atômica útil no estudo da composição de amostras tão grandes e tão complexas quanto as estrelas. A ideia geral é simples: as linhas do espectro (de emissão ou de absorção) aparecem quando o átomo sofre mudança de estado, com variação $|\Delta E|$ da energia e emite, ou absorve, um fóton de frequência $\nu = |\Delta E|/h$ e número de onda $\tilde{\nu} = |\Delta E|/hc$. Os espectros, portanto, nos dão informações sobre as energias dos elétrons nos átomos. Acontece, porém, que os níveis reais de energia não são dados somente pelas energias dos orbitais, pois os elétrons interagem mutuamente, de diferentes formas, e há contribuições à energia, além das que já consideramos.

9.6 Larguras das linhas

Pontos fundamentais (a) O alargamento Doppler de uma linha espectral é causado pela distribuição das velocidades dos átomos e moléculas em uma amostra. (b) O alargamento do tempo de vida

surge do tempo de vida finito de um estado excitado e de uma consequente incerteza nos níveis de energia. As colisões entre os átomos podem afetar os tempos de vida dos estados excitados e a largura das linhas espectrais. A largura natural de uma transição é uma propriedade intrínseca que depende da velocidade de emissão espontânea na frequência da transição.

Muitos efeitos contribuem para as larguras das linhas espectroscópicas. Alguns deles podem ser modificados pela alteração das condições da amostra. Para termos resolução elevada devemos saber como tornar mínimas as suas contribuições. Outros efeitos, porém, não podem ser alterados, e estabelecem limites intrínsecos à resolução.

(a) Alargamento Doppler

Um importante processo de alargamento das linhas dos espectros de amostras gasosas é o **efeito Doppler**. Neste efeito, há deslocamento da frequência da radiação conforme a fonte esteja aproximando-se ou afastando-se do observador. Quando uma fonte emissora de radiação eletromagnética com a frequência ν se desloca com a velocidade s em relação a um observador, este detecta a radiação com a frequência dada por

$$\nu_{\text{afastamento}} = \nu\left(\frac{1-s/c}{1+s/c}\right)^{1/2} \qquad \nu_{\text{aproximação}} = \left(\frac{1+s/c}{1-s/c}\right)^{1/2} \qquad \text{Deslocamento Doppler} \qquad (9.37a)$$

em que c é a velocidade da luz. No caso de velocidades não relativistas ($s \ll c$), estas expressões simplificam-se para

$$\nu_{\text{afastamento}} \approx \frac{\nu}{1+s/c} \qquad \nu_{\text{aproximação}} \approx \frac{\nu}{1-s/c} \qquad (9.37b)$$

Os átomos podem ter velocidades elevadas em todas as direções em um gás, e um observador estacionário observa as frequências num intervalo determinado pelos deslocamentos Doppler. Alguns átomos aproximam-se do observador, outros se afastam, alguns são rápidos, outros lentos, e a "linha" espectral observada é o perfil de absorção ou de emissão provocado pela superposição de todos os deslocamentos Doppler. Como é mostrado na *Justificativa* a seguir, o perfil reflete a distribuição das velocidades paralelamente à reta de observação e tem a forma de uma curva de Gauss. O perfil da linha resultante do efeito Doppler também é gaussiano (Fig. 9.24), e mostra-se, na *Justificativa*, que, quando a temperatura é T e a massa do átomo é m, a largura observada da linha à meia-altura (em termos de frequência ou de comprimento de onda) é

$$\delta\nu_{\text{obs}} = \frac{2\nu}{c}\left(\frac{2kT\ln 2}{m}\right)^{1/2} \qquad \delta\lambda_{\text{obs}} = \frac{2\lambda}{c}\left(\frac{2kT\ln 2}{m}\right)^{1/2} \qquad \text{Alargamento Doppler} \qquad (9.38)$$

Para um átomo como o Si na temperatura ambiente ($T \approx 300$ K), $\delta\nu/\nu \approx 2{,}3 \times 10^{-6}$. O alargamento Doppler aumenta com a elevação de temperatura, pois as moléculas adquirem uma faixa maior de velocidades. Assim, para conseguir espectros com a máxima nitidez é melhor operar com amostras frias.

Intensidade de absorção
T/3
T
3T
Frequência

Fig. 9.24 A forma gaussiana de uma linha espectral alargada pelo efeito Doppler reflete a distribuição de velocidades das moléculas da amostra na temperatura da experiência. Observe que a linha se alarga à medida que a temperatura se eleva.

InterAtividade Em um espectrômetro que utiliza um detector sensível à fase, o sinal da saída é proporcional à primeira derivada da intensidade do sinal, $dI/d\nu$. Faça o gráfico da forma da linha resultante para várias temperaturas. Como a separação entre os picos está relacionada à temperatura?

Um breve comentário

Uma função gaussiana da forma geral $y(x) = ae^{-(x-b)^2/2\sigma^2}$, na qual a, b e σ são constantes, tem um máximo $y(b) = a$ e uma largura na meia-altura $\delta x = 2\sigma(2\ln 2)^{1/2}$.

Justificativa 9.8 *Alargamento Doppler*

Sabemos, da distribuição de Boltzmann (*Fundamentos F.5a*), que a probabilidade de que um átomo de massa m e velocidade s, em uma amostra com temperatura T, tenha energia cinética $E_k = \frac{1}{2}ms^2$ é proporcional a $e^{-ms^2/2kT}$. As frequências observadas, ν_{obs}, emitidas ou absorvidas pela molécula, estão relacionadas à sua velocidade pela Eq. 9.37b. Quando $s \ll c$, o deslocamento Doppler na frequência é

$$\nu_{\text{obs}} - \nu \approx \pm \nu s/c$$

que implica uma distribuição simétrica das frequências observadas com respeito às velocidades atômicas. Mais especificamente, a intensidade I de uma transição na ν_{obs} é proporcional à probabilidade de encontrar o átomo que emite ou absorve na ν_{obs}. Assim, segue, da distribuição de Boltzmann, e da expressão para o deslocamento Doppler, que

$$I(\nu_{\text{obs}}) \propto e^{-mc^2(\nu_{\text{obs}}-\nu)^2/2\nu^2kT}$$

a qual tem a forma de uma função gaussiana. A largura na meia-altura pode ser calculada diretamente do expoente para dar a Eq. 9.38.

(b) Alargamento do tempo de vida

Observa-se que as linhas espectroscópicas de amostras em fase gasosa não são perfeitamente definidas, embora se elimine o alargamento Doppler operando em temperaturas baixas. O alargamento residual das linhas é fruto de efeitos quânticos. Especificamente, quando a equação de Schrödinger é resolvida para um sistema que se altera no tempo, verifica-se que é impossível determinar os níveis de energia com rigorosa exatidão. Se, em média, um sistema permanece por um tempo τ (tau) em um certo estado, o **tempo de vida** do estado, então os níveis de energia correspondentes têm uma incerteza na energia δE dada por

$$\delta E \approx \frac{\hbar}{\tau} \qquad \text{Alargamento do tempo de vida} \qquad (9.39)$$

Esta expressão lembra o princípio de incerteza de Heisenberg (Eq. 7.39) e, por isso, este **alargamento do tempo de vida** é chamado frequentemente de "alargamento da incerteza". Nenhum estado excitado tem tempo de vida infinito; portanto, todos os estados estão sujeitos a algum alargamento do tempo de vida. Quanto mais curto for o tempo de vida dos estados envolvidos numa transição, mais largas serão as linhas espectrais correspondentes.

Uma nota sobre a boa prática Embora a Eq. 9.39 lembre o princípio da incerteza, sua origem e interpretação são bastante diferentes. Consequentemente, é melhor evitar o termo "alargamento da incerteza". O princípio da incerteza relaciona observáveis conjugados, que são representados por operadores que não comutam. Não há um operador para o tempo em mecânica quântica; portanto, não há um observável conjugado com o tempo. A Eq. 9.39 é uma consequência da equação de Schrödinger dependente do tempo.

• Uma breve ilustração

Quando exprimimos a incerteza na energia em termos de número de onda, $\delta E = hc\delta\tilde{\nu}$, e introduzimos na expressão anterior os valores das constantes fundamentais, encontramos

$$\delta\tilde{\nu} \approx \frac{5{,}3\ \text{cm}^{-1}}{\tau/\text{ps}}$$

Um tempo de vida natural de um estado eletrônico excitado é cerca de 10^{-8} s (10 ns), correspondendo a uma largura natural de $5 \times 10^{-4}\ \text{cm}^{-1}$ (15 MHz). Um tempo de vida natural típico de uma rotação molecular é de 10^3 s, o que corresponde a uma largura de linha natural de apenas $5 \times 10^{-15}\ \text{cm}^{-1}$ (da ordem de 10^{-4} Hz). •

Dois processos respondem pelos tempos de vida finitos dos estados excitados. O dominante, nas transições de baixa frequência, é a **desativação por colisão**, provocado pelas colisões entre os átomos ou dos átomos com as paredes do recipiente. Se o **tempo de vida entre colisões**, isto é, o intervalo de tempo médio entre duas colisões sucessivas, for τ_{col}, a largura da linha que é provocada por esse tempo será $\delta E_{col} \approx \hbar/\tau_{col}$. Como $\tau_{col} = 1/z$, em que z é a frequência de colisões, e sabemos, pelo modelo cinético dos gases (Seção 1.2), que z é proporcional à pressão, concluímos que a largura da linha resultante das colisões é proporcional à pressão. A largura da linha resultante das colisões pode, portanto, ser minimizada trabalhando-se a baixas pressões.

A velocidade de emissão espontânea não pode ser alterada. Consequentemente, é um limite natural para o tempo de vida de um estado excitado, e o alargamento que provoca na linha espectral é uma **largura natural da linha** da transição. A largura natural da linha é uma propriedade intrínseca da transição, e não pode ser mudada modificando-se as condições. As larguras naturais dependem fortemente da frequência da transição (como explicado na Seção 13.4, elas aumentam com ν^3); assim, transições de baixa frequência têm larguras naturais de linha menores que as de alta frequência.

9.7 Defeitos quânticos e limites de ionização

Ponto fundamental **A forma geral da expressão da energia de um nível em um átomo polieletrônico pode ser mantida introduzindo-se um defeito quântico empírico.**

Uma aplicação da espectroscopia atômica é a determinação das energias de ionização. Não podemos, porém, usar indiscriminadamente o procedimento exposto no Exemplo 9.1, pois os níveis de energia dos átomos polieletrônicos não variam, em geral, com $1/n^2$. Se nos limitarmos aos elétrons mais externos, sabemos que, em virtude da penetração e da blindagem, eles sofrem a ação de uma carga nuclear um pouco superior a $1e$ em um átomo neutro, pois os $Z - 1$ elétrons restantes cancelam quase todas as cargas nucleares, exceto de uma. Os valores típicos de Z_{ef} são um pouco maiores do que 1, de modo que as energias de ligação devem ser dadas por termos da forma $-hcR/n^2$, porém com energias um pouco mais baixas do que as que são dadas por essa fórmula. Por isso, introduzimos na expressão o **defeito quântico**, δ, e escrevemos a energia na forma $-hcR/(n - \delta)^2$. A melhor interpretação para o defeito quântico é como uma grandeza puramente empírica.

Há certos estados excitados tão difusos que para eles a variação com $1/n^2$ é conveniente. Estes estados são chamados **estados Rydberg**. Nestes casos escrevemos

$$\tilde{\nu} = \frac{I}{hc} - \frac{R}{n^2} \tag{9.40}$$

e um gráfico do número de onda contra $1/n^2$ pode ser usado para se obter I por extrapolação. Na prática, faz-se uma regressão linear usando um procedimento automatizado. Se o estado de energia mais baixa não for o estado fundamental (possibilidade que existe quando queremos generalizar o conceito de energia de ionização), pode-se obter a energia de ionização do estado fundamental pela adição da diferença de energia apropriada à energia de ionização estimada pelo procedimento descrito aqui.

9.8 Estados simpleto e tripleto

Pontos fundamentais **Dois elétrons com spins emparelhados formam um estado simpleto; se os spins forem paralelos, eles formam um tripleto.**

Imaginemos que estamos interessados nos níveis de energia do átomo de He com seus dois elétrons. Sabemos que a configuração do estado fundamental é $1s^2$, e podemos prever que uma configuração de estado excitado será aquela com um dos elétrons promovido para um orbital 2s. O átomo fica com a configuração $1s^12s^1$. Os dois elétrons não estão obrigatoriamente emparelhados, pois ocupam orbitais diferentes. De acordo com a regra de Hund da máxima multiplicidade, o estado do átomo com os spins paralelos tem energia mais baixa do que o estado com os elétrons emparelhados. Os dois estados são permitidos, e ambos contribuem para o espectro do átomo.

Os spins paralelos ou antiparalelos (emparelhados) diferem pelo momento angular do spin total. No caso antiparalelo, os dois momentos do spin cancelam-se mutuamente, e o spin resultante é nulo (como mostra a Fig. 9.18). Esta configuração com os spins antiparalelos (elétrons emparelhados) é chamada um **simpleto**. O seu estado de spin é o simbolizado por σ_- na discussão do princípio de Pauli:

$$\sigma_-(1,2) = (1/2^{1/2})\{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\} \quad \text{Função de spin simpleto} \tag{9.41a}$$

Os momentos angulares de dois spins paralelos se somam dando um spin total diferente de zero, e o estado resultante é um **tripleto**. Como mostra a Fig. 9.25, há três maneiras de o spin total não ser nulo, mas apenas uma maneira de o spin total ser nulo. Os três estados do spin são as combinações simétricas que vimos anteriormente:

$$\alpha(1)\alpha(2)$$
$$\sigma_+(1,2) = (1/2^{1/2})\{\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\} \quad \text{Função de spin tripleto} \tag{9.41b}$$
$$\beta(1)\beta(2)$$

O fato de a configuração dos spins paralelos na configuração eletrônica $1s^12s^1$ do átomo de He ter energia mais baixa que a configuração antiparalela pode ser expresso quando se diz que o estado tripleto da configuração $1s^12s^1$ do He tem energia mais baixa do que o estado simpleto. Esta é uma conclusão geral que se aplica a outros átomos (ou moléculas): *em geral, entre os estados provenientes da mesma configuração, o estado tripleto está mais baixo, em energia, do que o estado simpleto.* A origem da diferença de energias está no efeito da correlação de spins sobre as interações coulombianas dos elétrons, como vimos no caso da regra de Hund para as configurações do estado fundamental. Em virtude de a interação coulombiana dos elétrons de um átomo ser forte, a diferença de energias entre os estados tripleto e simpleto de uma mesma configuração pode ser grande. Os dois estados $1s^12s^1$ do He, por exemplo, têm uma diferença de 6421 cm^{-1} (equivalente a 0,80 eV).

O espectro do hélio atômico é mais complicado do que o do hidrogênio atômico, mas há dois aspectos que o simplificam. Um deles é a suficiência de considerar configurações excitadas com a forma $1s^1nl^1$, isto é, configurações com apenas um elétron excitado. A excitação dos dois elétrons exige energia superior à energia de ionização do átomo, de modo que se forma o He^+ em lugar do átomo duplamente excitado. O outro aspecto é a inexistência de transições radiativas entre estados simpleto e tripleto, pois a orientação relativa dos dois elétrons não pode se alterar na transição. Assim, um conjunto de linhas do espectro provém de transições entre estados simpletos (entre os quais o estado fundamental), e outro conjunto provém de transições entre estados tripletos; não há transições entre as componentes dos dois conjuntos. O hélio comporta-se espectroscopicamente como se fosse constituído por duas espécies diferentes, e os espectroscopistas pensavam no hélio como se existissem o "paraélio" e o "ortoélio". O diagrama de Grotrian do hélio na Fig. 9.26 evidencia os dois conjuntos de transições.

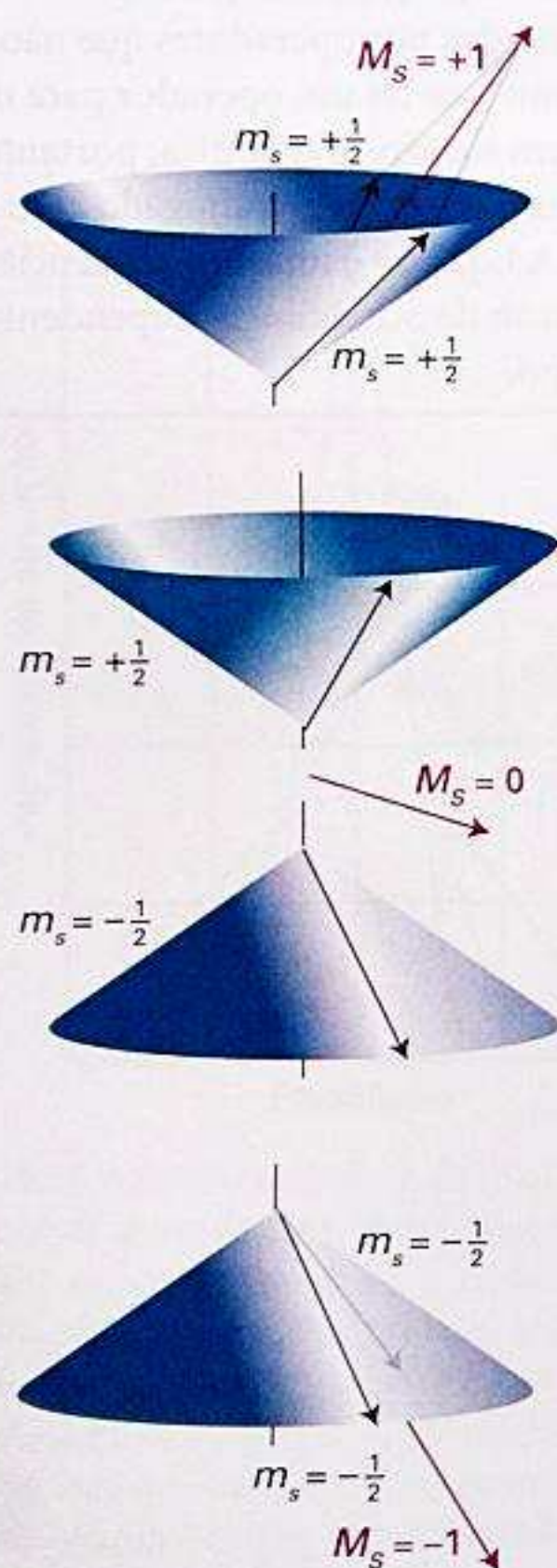



Fig. 9.25 Quando dois elétrons têm os spins paralelos, o momento angular do spin total não é nulo. Há três formas de fazer a combinação de spins, na representação vetorial. Veja que, embora não se saiba a orientação dos vetores do spin sobre cada folha dos cones, o ângulo entre os vetores é constante nos três casos, pois as três combinações levam ao mesmo momento angular do spin total (isto é, a resultante dos dois vetores tem o mesmo módulo nos três casos, mas direções diferentes). Compare este diagrama com o da Fig. 9.18, que ilustra o caso antiparalelo. Veja que, enquanto os spins emparelhados são exatamente antiparalelos, os spins "paralelos" não são estritamente paralelos.

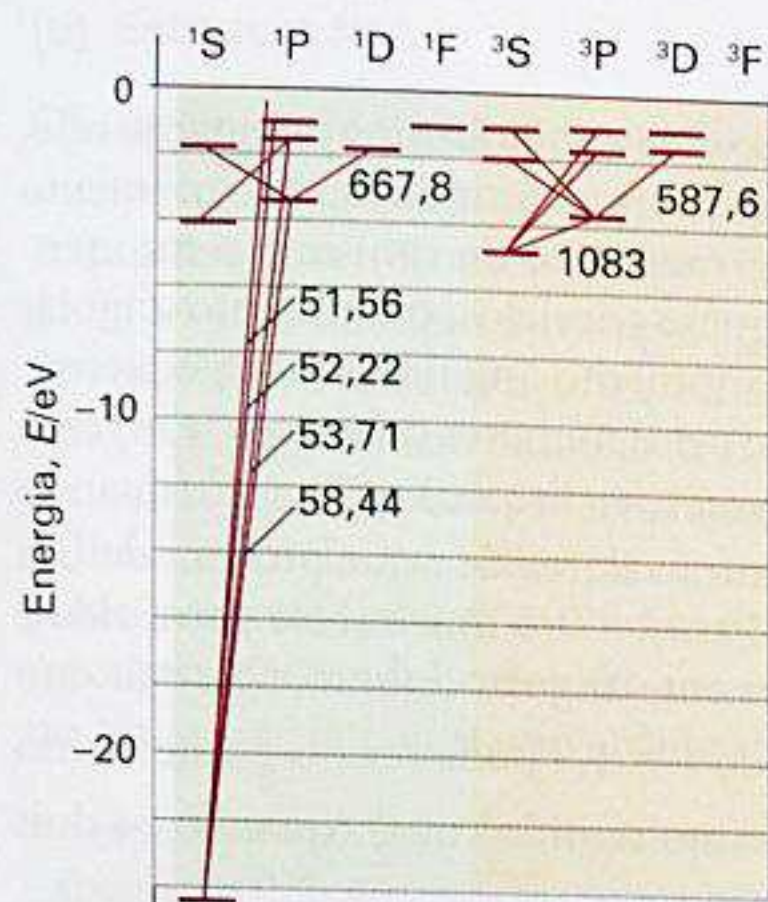



Fig. 9.26 Parte do diagrama de Grotrian do átomo de hélio. Veja que não há transições entre níveis de simpletos e tripletos, representados pelos sobrescritos 1 e 3 à esquerda, respectivamente.

9.9 Acoplamento spin-órbita

Pontos fundamentais **Os momentos angulares orbital e do spin interagem magneticamente. (a) O acoplamento spin-órbita faz com que os níveis de um termo tenham energias diferentes. (b) A estrutura fina em um espectro é devida aos diferentes níveis de um termo.**

Um elétron tem um momento magnético gerado pelo seu spin (Fig. 9.27). Analogamente, um elétron com um momento angular orbital (isto é, um elétron em um orbital com $l > 0$) é, na realidade, uma corrente, e possui um momento magnético provocado pelo seu momento angular orbital. A interação entre o momento magnético do spin e o campo magnético que surge do momento angular orbital é o **acoplamento spin-órbita**. A intensidade deste acoplamento e o seu efeito sobre os níveis de energia do átomo dependem das orientações relativas do momento magnético do spin e do momento magnético orbital; portanto, dependem das orientações dos dois momentos angulares (Fig. 9.28).

Um breve comentário

Já ressaltamos que o spin do elétron é um fenômeno puramente quântico que não tem uma contrapartida clássica. Entretanto, um modelo clássico pode nos dar uma visualização parcial sobre a origem de um momento magnético do elétron. Principalmente o campo magnético gerado pela rotação do elétron, considerada classicamente como um movimento de uma carga, que induz um momento magnético. Este modelo é meramente uma ajuda para visualização e não pode ser usado para explicar o módulo do momento magnético do elétron ou a origem do momento magnético de spin em partículas eletricamente neutras, como o nêutron.

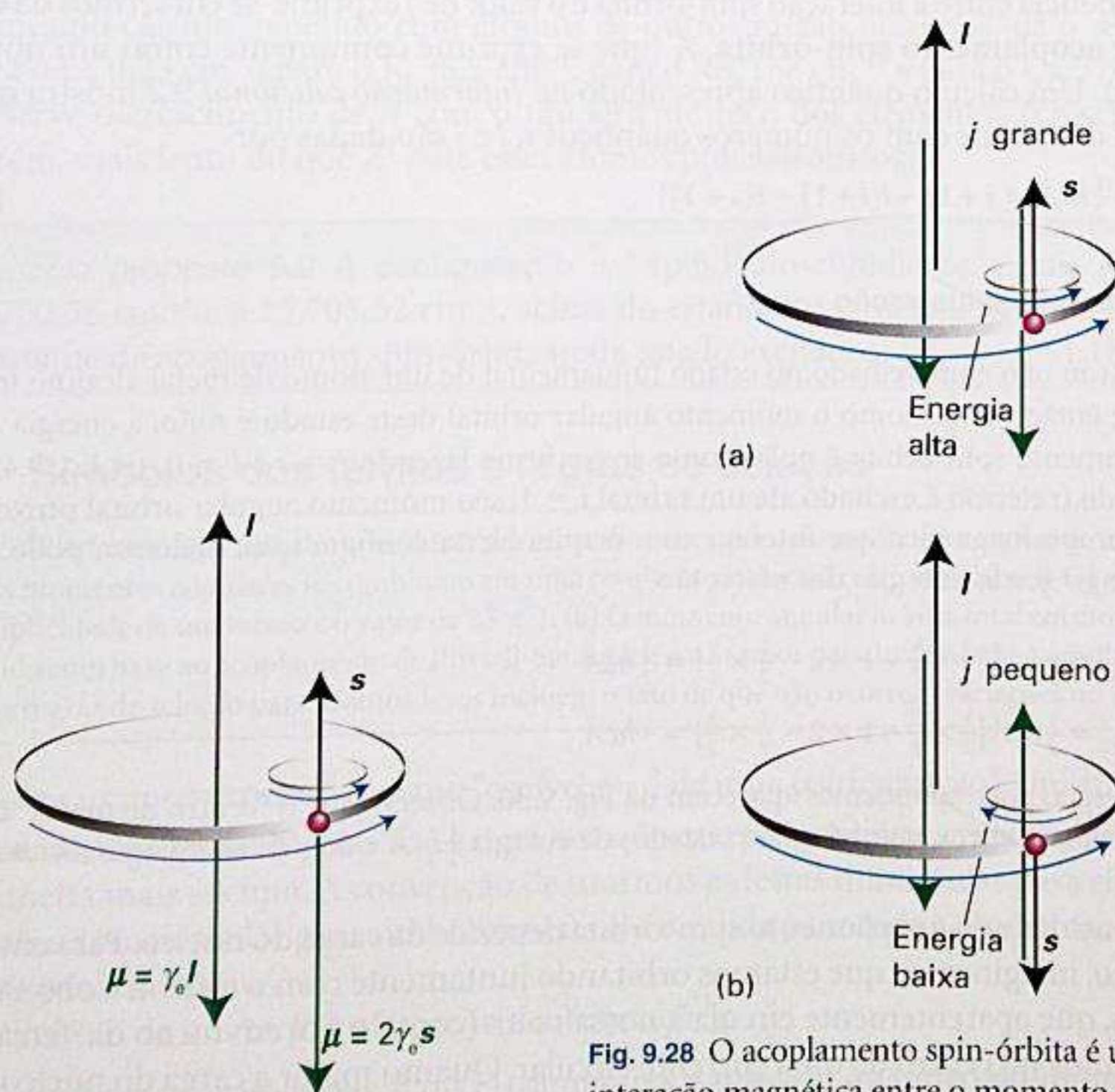



Fig. 9.27 O momento angular gera um momento magnético (μ). Para o elétron, o momento magnético é antiparalelo a ele, mas lhe é proporcional. Para o momento angular do spin há um fator 2 que provoca aumento do momento magnético ao dobro do que se esperaria (veja a Seção 9.10).

Fig. 9.28 O acoplamento spin-órbita é uma interação magnética entre o momento magnético do spin e o momento angular orbital. Quando os momentos angulares são paralelos, como em (a), os momentos magnéticos têm alinhamento desfavorável; quando são opostos, como em (b), a interação é favorável. Este acoplamento é a razão do desdobramento de uma configuração em níveis.

$s = \frac{1}{2}$ $l = 2$ $j = \frac{5}{2}$ $s = \frac{1}{2}$ $l = 2$ $j = \frac{3}{2}$

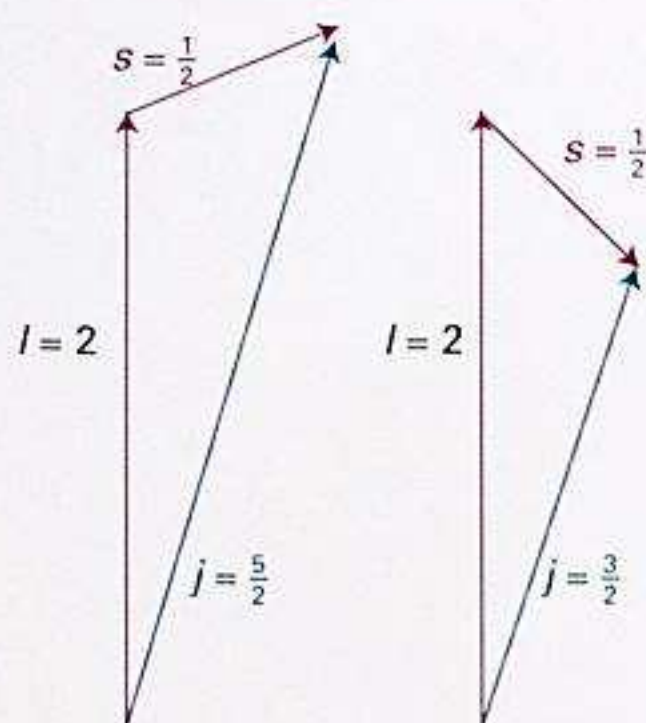



Fig. 9.29 O acoplamento entre o momento do spin e o momento angular orbital de um elétron d ($l = 2$) dá dois valores possíveis para j dependendo das orientações relativas do spin e do momento angular orbital do elétron.

(a) Momento angular total

Uma maneira de exprimir a dependência da interação spin-órbita frente à orientação relativa do momento do spin e do momento orbital é a que se faz lançando mão do momento angular total do elétron, isto é, da soma vetorial do momento do spin com o momento orbital. Assim, quando os dois momentos são quase paralelos, o momento angular total é elevado; quando são quase antiparalelos, o momento angular total é pequeno.

O momento angular total de um elétron é descrito pelos números quânticos j e m_j, com $j = l + \frac{1}{2}$ (quando os dois momentos angulares têm a mesma direção) ou $j = l - \frac{1}{2}$ (quando os dois têm direções opostas; Fig. 9.29). Os diferentes valores de j que provêm de um certo valor de l identificam os **níveis** de um termo. Para $l = 0$, o único valor permitido é $j = \frac{1}{2}$ (o momento angular total coincide com o momento angular do spin, pois o átomo não tem outra fonte de momento angular). Quando $l = 1$, j pode ser ou $\frac{3}{2}$ (momento angular do spin e momento angular orbital no mesmo sentido) ou $\frac{1}{2}$ (quando os dois momentos angulares tiverem sentidos opostos).

Exemplo 9.4 *Identificação dos níveis de uma configuração*

Identifique os níveis que podem existir na configuração (a) d^1, (b) s^1.

Método Identificam-se em cada caso o valor de l e os valores possíveis de j. Nestes dois sistemas monoeletrônicos, o momento angular total é a soma ou a diferença entre o momento angular orbital e o momento do spin.

Resposta (a) Para um elétron d, $l = 2$ e são dois os níveis da configuração, um com $j = 2 + \frac{1}{2} = \frac{5}{2}$ e outro com $j = 2 - \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$. (b) Para o elétron s, $l = 0$, e o único nível possível é $j = \frac{1}{2}$.

Exercício proposto 9.8 Identifique os níveis das configurações (a) p^1 e (b) f^1.
[(a) $\frac{3}{2}, \frac{1}{2}$; (b) $\frac{7}{2}, \frac{5}{2}$]

A dependência entre a interação spin-órbita e o valor de j exprime-se em termos da **constante de acoplamento spin-órbita**, $\tilde{A}$ (que se exprime comumente como um número de onda). Um cálculo quântico apresentado na *Informação adicional 9.2* mostra que as energias dos níveis com os números quânticos s, l e j são dadas por

$$E_{l,s,j} = \tfrac{1}{2}hc\tilde{A}\{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)\} \qquad (9.42)$$

• Uma breve ilustração

O elétron não emparelhado no estado fundamental de um átomo de metal alcalino tem $l = 0$; então, $j = \frac{1}{2}$. Como o momento angular orbital deste estado é nulo, a energia do acoplamento spin-órbita é nula (como se confirma fazendo $j = s$ e $l = 0$, na Eq. 9.42). Quando o elétron é excitado até um orbital $l = 1$, seu momento angular orbital provoca um campo magnético que interage com o spin. Nesta configuração, o elétron pode ter $j = \frac{3}{2}$ e $j = \frac{1}{2}$, e as energias dos níveis são

$$E_{3/2} = \tfrac{1}{2}hc\tilde{A}\{\tfrac{3}{2} \times \tfrac{5}{2} - 1 \times 2 - \tfrac{1}{2} \times \tfrac{3}{2}\} = \tfrac{1}{2}hc\tilde{A}$$

$$E_{1/2} = \tfrac{1}{2}hc\tilde{A}\{\tfrac{1}{2} \times \tfrac{3}{2} - 1 \times 2 - \tfrac{1}{2} \times \tfrac{3}{2}\} = -hc\tilde{A}$$

As energias correspondentes aparecem na Fig. 9.30. Observe que o "centro de massa" dos níveis não se altera, pois há quatro estados de energia $\frac{1}{2}hc\tilde{A}$ e dois de energia $-hc\tilde{A}$. •

Energia; $2p^1$; $+\frac{1}{2}hc\tilde{A}$, $j = \frac{3}{2}$; $-hc\tilde{A}$, $j = \frac{1}{2}$; Estados

Fig. 9.30 Os níveis de um termo ^2P gerados pelo acoplamento spin-órbita. Observe que o nível com j pequeno fica abaixo do nível com j maior.

A intensidade do acoplamento spin-órbita depende da carga do núcleo. Para entender este efeito, imaginemos que estamos orbitando juntamente com o elétron e observando o núcleo, que aparentemente circula à nossa volta (como o Sol em torno da Terra). Assim, estamos no centro de uma corrente circular. Quanto maior a carga do núcleo, mais intensa a corrente e, por isso, mais intenso o campo magnético que percebemos. Como o momento magnético do spin do elétron interage com este campo magnético orbital, conclui-se que, quanto maior for a carga do núcleo, maior será a interação spin-órbita. O acoplamento aumenta fortemente com o número atômico (com Z^4). É muito pequeno no H (provocando deslocamentos de não mais do que 0,4 cm^{-1} nos níveis de energia), porém muito grande nos átomos pesados, como no Pb, por exemplo (provocando deslocamentos da ordem de milhares de centímetros recíprocos).

(b) Estrutura fina

Observam-se duas linhas espectrais quando um elétron p de um átomo de metal alcalino excitado sofre uma transição e cai para um orbital s de energia mais baixa. Uma linha corresponde à transição que principia num nível $j = \frac{3}{2}$ e a outra linha à transição que principia no nível $j = \frac{1}{2}$ da mesma configuração. As duas linhas exemplificam a **estrutura fina** de um espectro, a estrutura no espectro devida ao acoplamento spin-órbita. Esta estrutura fina pode ser vista sem dificuldade no espectro de emissão do vapor de sódio excitado por uma descarga elétrica (por exemplo, em certo tipo de lâmpada de iluminação urbana). A linha amarela em 589 nm (cerca de 17.000 cm^{-1}) é, na realidade, um dubleto composto por uma linha a 589,76 nm (16.956,2 cm^{-1}) e outra a 589,16 nm (16.973,4 cm^{-1}). As componentes deste dubleto são as "linhas D" do espectro do sódio (Fig. 9.31). Assim, no Na, o acoplamento spin-órbita afeta as energias das transições em cerca de 17 cm^{-1}.

Fig. 9.31 O diagrama de níveis de energia na formação das linhas D do sódio. O desdobramento da linha espectral (em 17 cm^{-1}) reflete o desdobramento dos níveis do termo ^2P.

Exemplo 9.5 *Análise de um espectro para determinação da constante de acoplamento spin-órbita*

A origem das linhas D do espectro do sódio atômico está esquematizada na Fig. 9.31. Calcule a constante do acoplamento spin-órbita para a configuração superior do átomo de Na.

Método Vemos, pela Fig. 9.31, que o desdobramento das linhas é igual à separação entre as energias dos níveis $j = \frac{3}{2}$ e $\frac{1}{2}$ da configuração excitada. Esta separação pode ser expressa em função de $\tilde{A}$ pela Eq. 9.42. Portanto, igualando a separação observada à separação calculada pela Eq. 9.42 e resolvendo a equação resultante em $\tilde{A}$, calculamos esta constante.

Resposta Os dois níveis desdobram-se por

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{A}\tfrac{1}{2}\{\tfrac{3}{2}(\tfrac{3}{2}+1) - \tfrac{1}{2}(\tfrac{1}{2}+1)\} = \tfrac{3}{2}\tilde{A}$$

O valor observado de $\Delta\tilde{\nu}$ é 17,2 cm^{-1}; portanto,

$$\tilde{A} = \tfrac{2}{3} \times (17{,}2\ cm^{-1}) = 11{,}5\ cm^{-1}$$

O mesmo cálculo, repetido com átomos de outros metais alcalinos, dá o seguinte: para o Li, 0,23 cm^{-1}; para o K, 38,5 cm^{-1}; para o Rb, 158 cm^{-1} e para o Cs, 370 cm^{-1}. Observe o crescimento de $\tilde{A}$ com o número atômico dos elementos (crescimento, porém, mais lento do que Z^4 para estes átomos polieletrônicos).

Exercício proposto 9.9 A configuração ... $4p^6 5d^1$ do rubídio tem dois níveis, a 25.700,56 cm^{-1} e a 25.703,52 cm^{-1}, acima do estado fundamental. Qual o valor da constante de acoplamento spin-órbita neste estado excitado? [1,18 cm^{-1}]

9.10 Símbolos dos termos e regras de seleção

Pontos fundamentais **Um símbolo do termo especifica os estados de momento angular de um átomo. (a) Os momentos angulares se combinam em uma resultante através da série de Clebsch-Gordan. (b) A multiplicidade de um termo é o valor de 2S + 1. (c) O momento angular orbital total em átomos leves é obtido com base no acoplamento de Russell-Saunders; em átomos pesados, é usado o acoplamento *jj*. (d) As regras de seleção para átomos leves incluem o fato de que não ocorrem variações no spin total.**

Até agora usamos expressões como "o nível $j = \frac{3}{2}$ de uma configuração". Um **símbolo de um termo**, algo como $^2P_{3/2}$ ou $^3D_2$, é uma notação que proporciona a mesma informação de maneira mais sucinta. A convenção de usarmos as letras minúsculas para simbolizar orbitais e as maiúsculas para simbolizar estados é válida para toda a espectroscopia, não apenas para os átomos.

O símbolo de um termo oferece três informações:

- Uma letra (por exemplo, P ou D) simboliza o número quântico do momento angular orbital total, *L*.
- O índice superior à esquerda (por exemplo, o 2 em $^2P_{3/2}$) dá a multiplicidade do termo.
- O índice inferior à direita (por exemplo, o 3/2 em $^2P_{3/2}$) é o valor do número quântico do momento angular total, *J*.

Vejamos agora o significado de cada informação. Na Fig. 9.32, resumimos as contribuições à energia dos fatores que vamos analisar.

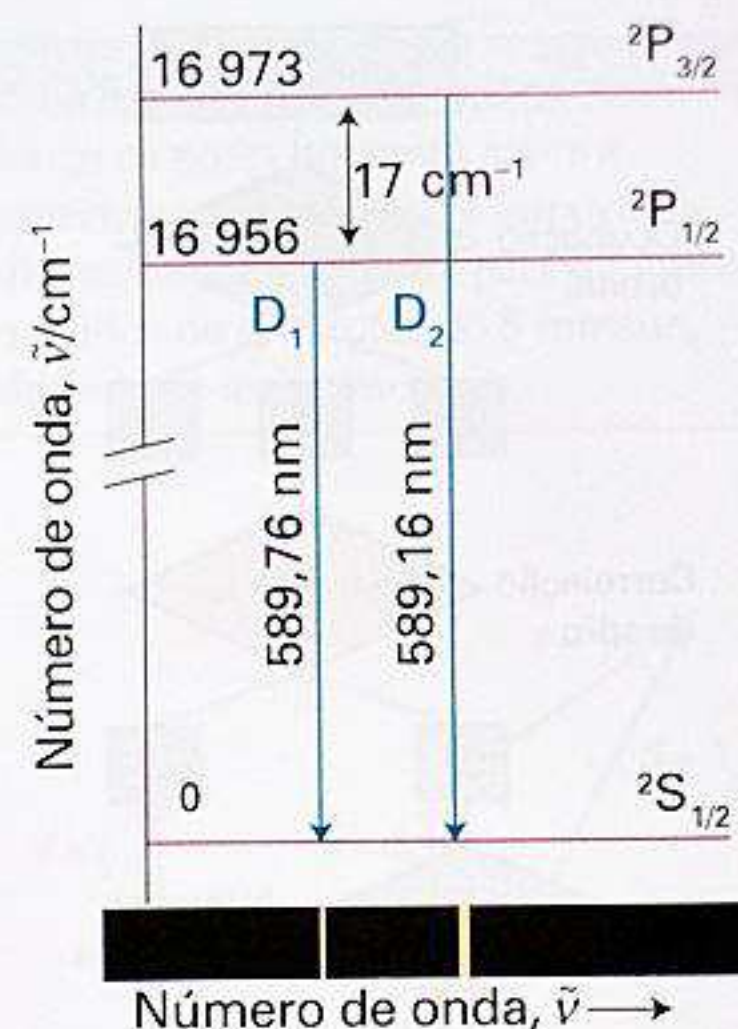
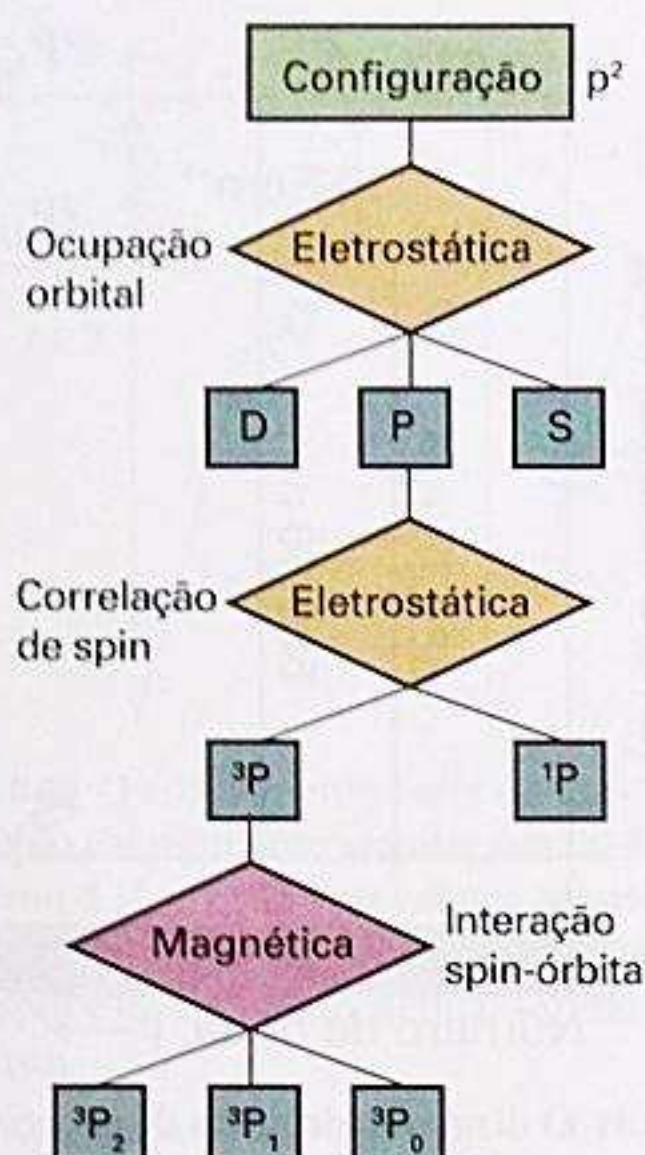



Fig. 9.32 Resumo dos tipos de interações responsáveis pelas diversas espécies de separação dos níveis de energia dos átomos. Com os átomos leves, as interações magnéticas são pequenas, mas com os pesados podem dominar as interações eletrostáticas (de carga para carga).

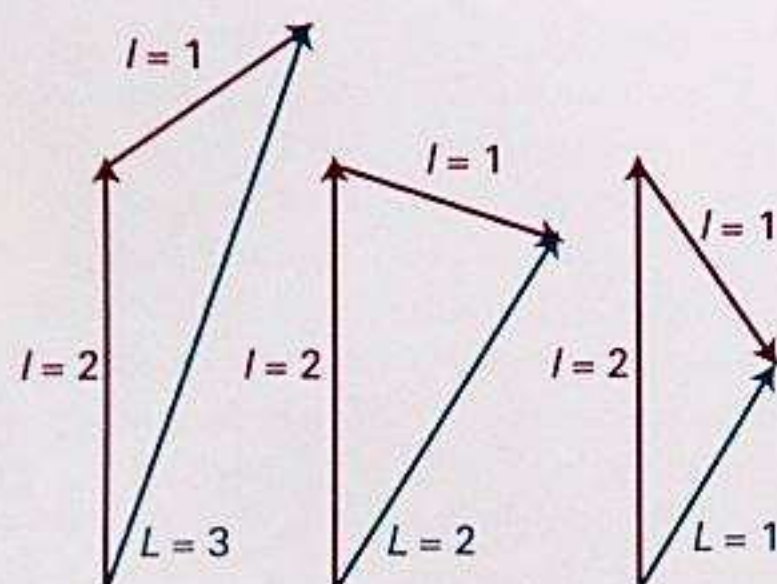



Fig. 9.33 Os momentos angulares orbitais totais de um elétron p e um elétron d correspondem a $L = 3, 2, 1$ e refletem as diferentes orientações que podem assumir os dois momentos.

(a) O momento angular orbital total

Quando são vários os elétrons presentes num átomo, é preciso saber como os momentos angulares orbitais de cada um se somam ou se opõem uns aos outros. O **número quântico do momento angular orbital total**, L, nos dá o módulo do momento angular pela fórmula $\{L(L+1)\}^{1/2}\hbar$. Este momento angular total tem $2L + 1$ orientações que se identificam pelo número quântico M_L e podem assumir os valores $L, L-1, \ldots, -L$. Observações semelhantes valem para o **número quântico do spin total**, S, para o número quântico M_S, para o **número quântico do momento angular total**, J, e para o número quântico M_J.

O valor de L (que é um inteiro não negativo) se obtém pelo acoplamento dos momentos angulares orbitais dos elétrons, regulado pela **série de Clebsch-Gordan**:

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \ldots, |l_1 - l_2| \qquad \text{Série de Clebsch-Gordan} \qquad (9.43)$$

Observe que a série fica limitada pelo módulo de $l_1 - l_2$ porque L é não negativo. O valor máximo, $L = l_1 + l_2$, aparece quando os dois momentos angulares orbitais têm a mesma direção; o valor mínimo, $L = |l_1 - l_2|$, aparece quando estão em direções opostas. Os valores intermediários são proporcionados pelas posições relativas intermediárias dos dois momentos (Fig. 9.33). No caso de dois elétrons p (com $l_1 = l_2 = 1$), tem-se $L = 2, 1, 0$. O código de conversão do valor de L numa letra coincide com o da nomenclatura dos orbitais, s, p, d, f, ... porém com maiúsculas romanas:

L:	0	1	2	3	4	5	6...
	S	P	D	F	G	H	I...

Desta forma, a configuração p² pode dar os termos D, P e S. As energias destes termos são diferentes, em virtude das diferenças das distribuições espaciais dos elétrons e, portanto, das diferenças entre as repulsões eletrônicas.

Uma camada fechada tem momento angular orbital nulo, pois a soma dos momentos angulares orbitais dos seus elétrons é igual a zero. Por isso, para determinar os símbolos dos termos, basta considerar os elétrons que estejam em camadas incompletas. No caso de um único elétron externo a uma camada fechada, o valor de L coincide com o de l; assim, a configuração [Ne]3s¹ só tem o termo S.

Exemplo 9.6 *Dedução do momento angular orbital total de uma configuração*

Encontre os termos das configurações (a) d² e (b) p³.

Método Usamos a série de Clebsch-Gordan e começamos por calcular o valor mínimo de L (de modo a saber onde acaba a série). Quando forem mais de dois os elétrons a acoplar, usamos várias séries sucessivamente: a primeira para o acoplamento de dois deles, a seguinte para o acoplamento com o terceiro elétron, e assim por diante.

Resposta (a) O valor mínimo de L é $|l_1 - l_2| = |2 - 2| = 0$. Portanto,

$$L = 2+2, 2+2-1, \ldots, 0 = 4, 3, 2, 1, 0$$

correspondendo aos termos G, F, D, P, S, respectivamente. (b) Acoplando dois elétrons, obtemos o valor mínimo de L: $|1 - 1| = 0$. Portanto,

$$L' = 1+1, 1+1-1, \ldots, 0 = 2, 1, 0$$

Agora, acoplamos l_3 a $L' = 2$ e obtemos $L = 3, 2, 1$. Com $L' = 1$, chegamos a $L = 2, 1, 0$; com $L' = 0$, chegamos a $L = 1$. O resultado final é

$$L = 3, 2, 2, 1, 1, 1, 0$$

com um termo F, dois termos D, três termos P e um termo S.

Exercício proposto 9.10 Repita o exercício anterior para as configurações (a) f¹d¹ e (b) d³.
[(a) H, G, F, D, P; (b) I, 2H, 3G, 4F, 5D, 3P, S]

(b) A multiplicidade

Quando diversos elétrons estão envolvidos no cálculo, é preciso ter o número quântico do momento angular do spin total, S (um inteiro não negativo ou um semi-inteiro não negativo). Aparece, novamente, a série de Clebsch-Gordan na forma

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \ldots, |s_1 - s_2| \qquad (9.44)$$

para termos os valores de S. Cada elétron tem $s = \frac{1}{2}$, o que dá, no caso de dois elétrons, $S = 1, 0$ (Fig. 9.34). Se forem três os elétrons, o momento angular do spin total é obtido pelo acoplamento do terceiro spin a cada valor de S dos dois primeiros; temos, então, $S = \frac{3}{2}$ e $S = \frac{1}{2}$.

A **multiplicidade** de um termo é o valor $2S + 1$. Quando $S = 0$, como numa camada fechada, os elétrons estão todos emparelhados e não há spin resultante; esta configuração dá um único termo simpleto, por exemplo, ^{1}S. Com um só elétron, temos $S = \frac{1}{2}$, e uma configuração como [Ne]3s^1 leva a um termo dubleto, ^{2}S. Uma configuração como [Ne]3p^1 também é um dubleto, ^{2}P. Quando são dois os elétrons não emparelhados, $S = 1$, de modo que $2S + 1 = 3$, temos um termo tripleto, como ^{3}D. Na Seção 9.8 vimos as energias relativas dos simpletos e tripletos e observamos que as diferenças de energia provêm da diferença entre os efeitos da correlação dos spins.

Uma nota sobre a boa prática Ao longo da nossa discussão sobre a espectroscopia atômica, é importante distinguir o S em itálico, para o número quântico do spin total, do S romano, símbolo de um termo.

Fig. 9.34 Com dois elétrons (cada qual com $s = \frac{1}{2}$) somente são permitidos dois estados de spin ($S = 0, 1$). O estado com $S = 0$ só pode ter um valor de M_S ($M_S = 0$) e é um simpleto. O estado com $S = 1$ pode ter três valores de M_S ($M_S = +1, 0, -1$) e é um tripleto. A representação vetorial dos estados simpleto e tripleto aparece nas Figs. 9.18 e 9.25, respectivamente.

(c) O momento angular total

Como já vimos, o número quântico j nos dá a orientação relativa entre o momento do spin e o momento angular orbital de um só elétron. O **número quântico do momento angular total**, J (um inteiro não negativo ou um semi-inteiro não negativo), tem a mesma função no caso de vários elétrons. Se for apenas um o número de elétrons fora de uma camada fechada, $J = j$, com j sendo ou $l + \frac{1}{2}$, ou $|l - \frac{1}{2}|$. A configuração [Ne]3s^1 tem $j = \frac{1}{2}$ (pois $l = 0$ e $s = \frac{1}{2}$), e então o termo ^{2}S tem um único nível, que representamos por $^2S_{1/2}$. A configuração [Ne]3p^1 tem $l = 1$, e, portanto, $j = \frac{3}{2}$ e $\frac{1}{2}$. O termo ^{2}P tem, portanto, dois níveis, $^2P_{3/2}$ e $^2P_{1/2}$. Estes dois níveis têm energias diferentes em virtude da interação magnética spin-órbita.

Se existirem diversos elétrons fora de uma camada fechada, temos que analisar o acoplamento de todos os momentos de spin e de todos os momentos angulares orbitais. Este problema, bastante complicado, simplifica-se quando o acoplamento spin-órbita for fraco (caso de átomos de número atômico baixo), porque então podemos adotar o chamado **acoplamento Russell-Saunders**. Este acoplamento admite que, se a interação spin-órbita for fraca, só haverá efeito quando todos os momentos orbitais estiverem atuando cooperativamente. Imaginamos então que todos os momentos angulares orbitais dos elétrons se acoplem para dar um L total e que todos os spins se acoplem da mesma forma para dar um S total. Somente então imaginamos o acoplamento das duas espécies de momentos, mediante a interação spin-órbita, para termos o J total. Os valores permitidos de J são dados pela série de Clebsch-Gordan

$$J = L + S, L + S - 1, \ldots, |L - S| \tag{9.45}$$

Por exemplo, no caso do termo ^{3}D da configuração [Ne]2p^{1}3p^1, os valores permitidos de J são 3, 2, 1 (pois ^{3}D tem $L = 2$ e $S = 1$), de modo que o termo tem três níveis: $^3D_3$, $^3D_2$ e $^3D_1$.

Quando $L \geq S$, a multiplicidade é igual ao número de níveis. Por exemplo, um termo em ^{2}P tem dois níveis, $^2P_{3/2}$ e $^2P_{1/2}$, e o termo ^{3}D tem três níveis, $^3D_3$, $^3D_2$ e $^3D_1$. Não é o que acontece quando $L < S$. Por exemplo, o termo ^{2}S tem só um nível, $^2S_{1/2}$.

Exemplo 9.7 *Dedução dos símbolos dos termos*

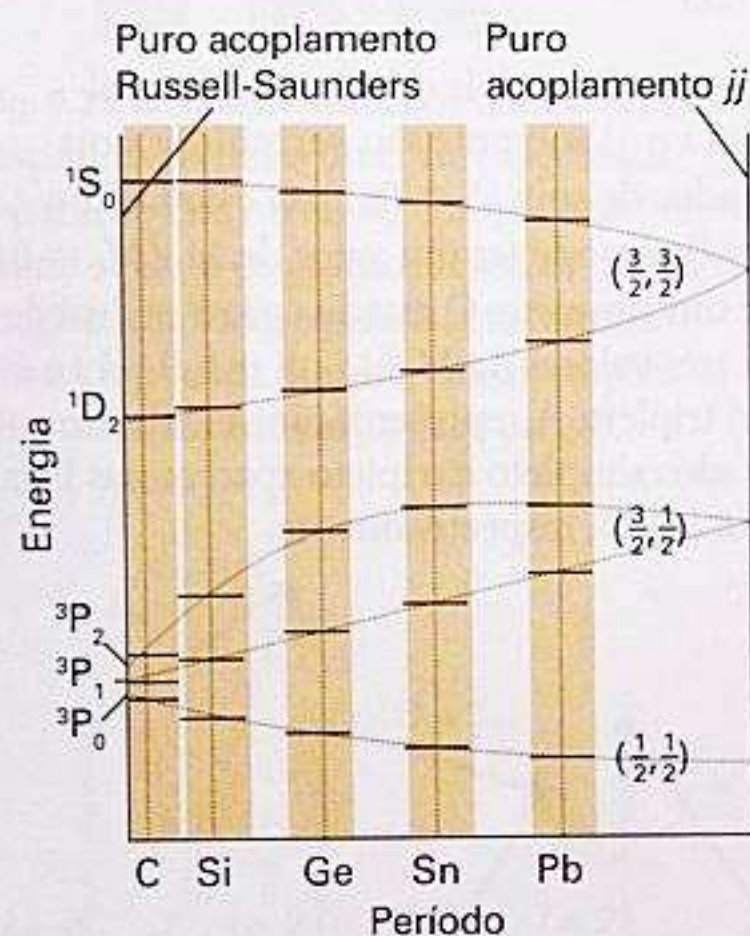
Dê os símbolos dos termos das configurações (a) do Na e (b) do F, no estado fundamental, e (c) da configuração excitada 1s^{2}2s^{2}2p^{1}3p^1 do C.

Método Escrevem-se as configurações ignorando as camadas fechadas. Depois, acoplam-se os momentos orbitais para ter L e os spins para ter S. Depois acoplam-se L e S para ter J. Finalmente, exprime-se o termo como $^{2S+1}\{L\}_J$, com a letra apropriada para $\{L\}$. No caso do flúor, cuja configuração é 2p^5, trata-se a vacância na subcamada fechada 2p^6 como se fosse uma partícula.

Resposta (a) Para o Na, a configuração é [Ne]3s^1, e basta analisar o elétron 3s. Como $L = l = 0$ e $S = s = \frac{1}{2}$, só é possível ter $J = j = s = \frac{1}{2}$. Então o símbolo do termo é $^2S_{1/2}$. (b) Para o F, a configuração é [He] 2s^{2}2p^5, que podemos analisar como [Ne]2p^{-1} (onde o símbolo 2p^{-1} representa a ausência de um elétron 2p na camada completa). Então, $L = 1$ e $S = s = \frac{1}{2}$. São possíveis dois valores de $J = j$: $J = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$. Então, os símbolos dos dois níveis do termo são $^2P_{3/2}$ e $^2P_{1/2}$. (c) Estamos tratando de uma configuração excitada do carbono porque, na configuração fundamental, 2p^2, o princípio de Pauli proíbe alguns termos e decide quais os que sobrevivem (^{1}D, ^{3}P, ^{1}S, na verdade), o que é

bastante complicado. Isto é, existe uma distinção entre elétrons equivalentes, ou seja, os que ocupam os mesmos orbitais, e elétrons não equivalentes, os que ocupam orbitais diferentes. A configuração excitada de C sob consideração é efetivamente $2p^1 3p^1$. Temos então um problema de dois elétrons, e $l_1 = l_2 = 1$ e $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$. Vem então que $L = 2, 1, 0$ e $S = 1, 0$. Os termos são então ^3D e ^1D, ^3P e ^1P e ^3S e ^1S. Para o ^3D, temos $L = 2$ e $S = 1$. Portanto, $J = 3, 2, 1$ e os níveis são $^3D_3$, $^3D_2$ e $^3D_1$. Para o ^1D, $L = 2$ e $S = 0$, e então o único nível é $^1D_2$. Os níveis de tripleto do ^3P são $^3P_2$, $^3P_1$ e $^3P_0$ e o do simpleto é $^1P_1$. Para o termo ^3S só há um nível, $^3S_1$ (pois $J = 1$ apenas), e o termo do simpleto é $^1S_0$.

Exercício proposto 9.11 Dê os termos provenientes das configurações (a) $2s^1 2p^1$ e (b) $2p^1 3d^1$.

[(a) $^3P_2$, $^3P_1$, $^3P_0$, $^1P_1$; (b) $^3F_4$, $^3F_3$, $^3F_2$, $^1F_3$, $^3D_3$, $^3D_2$, $^3D_1$, $^1D_2$, $^3P_2$, $^3P_1$, $^3P_0$, $^1P_1$]

O acoplamento Russell-Saunders falha quando o acoplamento spin-órbita é muito forte (nos átomos pesados, aqueles com Z elevado). Neste caso, o momento angular de spin do elétron e o momento angular orbital do mesmo elétron se acoplam dando valores individualizados de j; estes momentos então se combinam num grande total, J. Esta forma de acoplamento é o **acoplamento *jj***. Por exemplo, numa configuração p^2, os valores de j são $\frac{3}{2}$ e $\frac{1}{2}$ para cada elétron. Se o momento do spin e o momento angular de cada elétron estiverem fortemente acoplados, é melhor considerar cada elétron como uma partícula de momento angular $j = \frac{3}{2}$ ou $\frac{1}{2}$. Estes momentos totais dos elétrons se combinam então como segue:

$$j_1 = \tfrac{3}{2} \quad \text{e} \quad j_2 = \tfrac{3}{2} \qquad J = 3, 2, 1, 0$$
$$j_1 = \tfrac{3}{2} \quad \text{e} \quad j_2 = \tfrac{1}{2} \qquad J = 2, 1$$
$$j_1 = \tfrac{1}{2} \quad \text{e} \quad j_2 = \tfrac{3}{2} \qquad J = 2, 1$$
$$j_1 = \tfrac{1}{2} \quad \text{e} \quad j_2 = \tfrac{1}{2} \qquad J = 1, 0$$

Nos átomos pesados, em que o acoplamento jj é vigente, é melhor discutir as respectivas energias mediante estes números quânticos.

Embora o acoplamento jj deva ser usado para se obterem as energias dos termos nos átomos pesados, os símbolos deduzidos no acoplamento Russell-Saunders podem ser usados para identificar cada um deles. Para perceber a razão deste procedimento, basta examinar como as energias dos estados atômicos se transformam à medida que o acoplamento spin-órbita aumenta de intensidade. Um desses **diagramas de correlação** aparece na Fig. 9.35. O gráfico mostra que há uma correspondência de um para um entre o acoplamento spin-órbita fraco (acoplamento Russell-Saunders) e o acoplamento spin-órbita forte (acoplamento jj), de modo que os símbolos gerados no acoplamento Russell-Saunders podem ser adotados para identificar os termos do acoplamento jj.

Fig. 9.35 Diagrama de correlação de alguns estados de sistemas com dois elétrons. Todos os átomos ficam entre os dois extremos; mas, quanto mais pesados, mais perto ficam do caso do acoplamento jj puro.

(d) Regras de seleção

Qualquer estado do átomo e qualquer transição espectral podem ser identificados mediante os símbolos dos respectivos termos. Por exemplo, as transições que geram o dubleto amarelo do sódio (que vimos na Fig. 9.31) são

$$3p^1\,{}^2P_{3/2} \rightarrow 3s^1\,{}^2S_{1/2} \qquad 3p^1\,{}^2P_{1/2} \rightarrow 3s^1\,{}^2S_{1/2}$$

Convencionalmente, o termo de energia mais alta precede o de energia mais baixa. As absorções, por isso, são simbolizadas por

$${}^2P_{3/2} \leftarrow {}^2S_{1/2} \qquad {}^2P_{1/2} \leftarrow {}^2S_{1/2}$$

(As configurações foram omitidas.)

Vimos que as regras de seleção provêm da conservação do momento angular durante uma transição e do fato de que um fóton tem um spin igual a 1. Podemos exprimi-las, portanto, em termos dos símbolos, pois estes têm informação sobre o momento angular. Uma análise detalhada do problema leva às seguintes regras:

$$\Delta S = 0 \quad \Delta L = 0, \pm 1 \quad \Delta l = \pm 1 \quad \Delta J = 0, \pm 1, \quad \text{mas } J = 0 \leftarrow\!|\!\rightarrow J = 0 \qquad (9.46)$$

Regras de seleção para átomos

em que o símbolo $\leftarrow\!|\!\rightarrow$ representa uma transição proibida. A regra sobre ΔS (não há alteração do spin total) é consequência de a luz não afetar diretamente o spin. As regras

sobre ΔL e Δl exprimem o fato de o momento angular orbital de um elétron individual dever se modificar (por isso $\Delta l = \pm 1$), mas se esta modificação leva ou não a uma modificação geral do momento angular orbital depende do acoplamento.

As regras de seleção mencionadas aplicam-se quando o acoplamento Russell-Saunders é válido (nos átomos leves). Se os termos dos átomos pesados forem identificados por símbolos como ^3D, veremos que as regras de seleção ficam inoperantes à medida que o número atômico aumenta, pois os números quânticos S e L ficam menos definidos enquanto o acoplamento *jj* se torna mais apropriado. Como explicamos, os símbolos do acoplamento Russell-Saunders são somente uma maneira conveniente de identificar os termos dos átomos pesados, mas não têm relação direta com os momentos angulares reais dos elétrons nestes átomos. Por isso, as transições entre os estados simpleto e tripleto (para as quais $\Delta S = \pm 1$) são proibidas nos átomos leves, mas permitidas nos átomos pesados.

IMPACTO NA ASTROFÍSICA

I9.1 Espectroscopia das estrelas

A maior porção do material estelar é formada por átomos de hidrogênio e de hélio, neutros e ionizados, sendo o hélio o produto da "queima do hidrogênio" pela fissão nuclear. Entretanto, a fissão nuclear também gera elementos mais pesados. É consenso geral que as camadas externas das estrelas são formadas de elementos mais leves, tais como H, He, C, N, O e Ne, tanto na forma neutra como na forma ionizada. Elementos mais pesados, incluindo as formas neutra e ionizada do Si, Mg, Ca, S e Ar, são encontrados mais próximos ao núcleo da estrela. No núcleo estão os elementos mais pesados, sendo o ^{56}Fe particularmente abundante, pois é um nuclídeo muito estável. Todos esses elementos estão em fase gasosa, devido às altas temperaturas no interior das estrelas. Por exemplo, a temperatura estimada do Sol à meia-distância do seu centro é de 3,6 MK.

Os astrônomos usam técnicas espectroscópicas para determinar a composição das estrelas porque cada elemento, ou melhor, cada isótopo de um elemento, tem um espectro característico que é transmitido através do espaço pela luz das estrelas. Para compreendermos o espectro das estrelas, precisamos saber inicialmente por que elas brilham. As reações nucleares no denso interior das estrelas geram radiação que se propaga para as camadas externas, menos densas. A absorção e reemissão de fótons pelos átomos e íons no interior originam um quase contínuo de energia radiante, emitida no espaço por uma fina camada de gás denominada *fotosfera*. A distribuição da energia emitida da fotosfera de uma estrela se assemelha, com boa aproximação, à distribuição de Planck para um corpo negro bastante aquecido (Seção 7.1). Por exemplo, a distribuição de energia da fotosfera do Sol pode ser modelada por uma distribuição de Planck com uma temperatura efetiva de 5,8 kK. Superpostas ao contínuo de radiação de corpo negro, estão as bem definidas linhas de absorção e emissão dos átomos neutros e íons presentes na fotosfera. A análise da radiação estelar com um espectrômetro montado num telescópio fornece a composição química da fotosfera estelar por comparação com os espectros conhecidos dos elementos. Os dados também revelam a presença de pequenas moléculas, como CN, C_2, TiO e ZrO, que ocorrem em certas estrelas "frias", assim chamadas por terem temperaturas efetivas relativamente baixas.

As duas camadas mais externas de uma estrela são a *cromosfera*, uma região imediatamente acima da fotosfera, e a *corona*, uma região acima da cromosfera e que pode ser vista (com certos cuidados) durante os eclipses. A fotosfera, a cromosfera e a corona formam a "atmosfera" de uma estrela. A cromosfera do nosso Sol é muito menos densa do que sua fotosfera, sendo sua temperatura muito mais alta, atingindo cerca de 10 kK. As razões para este aumento de temperatura ainda não são totalmente compreendidas. A temperatura da corona do Sol é muito alta, chegando a 1,5 MK, o que provoca uma emissão intensa de radiação de corpo negro desde a região dos raios X até a de radiofrequência. O espectro da corona do Sol é dominado pelas linhas de emissão oriundas de espécies eletronicamente excitadas, tais como átomos neutros e certas espécies altamente ionizadas. As linhas mais intensas na região do visível provêm do íon Fe^{13+}, em 530,3 nm, do íon Fe^{9+}, em 637,4 nm, e do íon Ca^{4+}, em 569,4 nm.

Como somente a luz proveniente da fotosfera alcança nossos telescópios, a composição química global de uma estrela deve ser inferida por trabalhos teóricos ou pela análise espectral de sua atmosfera. Dados sobre o Sol indicam que ele tem 92% de hidrogênio e 7,8% de Hélio. O 0,2% remanescente é devido a elementos mais pesados, entre os quais o C, N, O, Ne e Fe são os mais abundantes. Análises mais sofisticadas dos espectros permitem a determinação de outras propriedades das estrelas, tais como as suas velocidades relativas (Problema 9.29) e suas temperaturas efetivas (Problema 9.30).

Lista das equações importantes

Propriedade	Equação	Comentário
Números de onda das linhas espectrais do átomo de hidrogênio	$\tilde{\nu} = R_H\{(1/n_1^2) - (1/n_2^2)\}$	R_H é a constante de Rydberg para o hidrogênio
Funções de onda dos átomos hidrogenoides	$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)Y(\theta,\phi)$	Y são os harmônicos esféricos
Energias dos átomos hidrogenoides	$E_n = -Z^2\mu e^4/32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2 n^2$	
Função de distribuição radial	$P(r) = r^2R(r)^2$	$P(r) = 4\pi r^2\psi^2$ para orbitais s
Aproximação orbital	$\Psi(r_1,r_2,\ldots) = \psi(r_1)\psi(r_2)\ldots$	
Série de Clebsch-Gordan	$J = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \ldots \lvert j_1 - j_2\rvert$	J, j representam qualquer tipo de momento angular
Regras de seleção	$\Delta S = 0, \Delta L = 0, \pm 1, \Delta l = \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1$, porém $J = 0 \leftarrow\!|\!\rightarrow J = 0$	Átomos leves
Alargamento do tempo de vida	$\delta E \approx \hbar/\tau$	

Informação adicional

Informação adicional 9.1 *A separação dos movimentos*

(a) A separação dos movimentos interno e externo

Considere um sistema unidimensional em que a energia potencial é função somente da distância entre duas partículas. A energia total é

$$E = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + V \qquad (9.47)$$

em que $p_1 = m_1\dot{x}_1$ e $p_2 = m_2\dot{x}_2$, e o ponto representa a derivada em relação ao tempo. O centro de massa (Fig. 9.36) está localizado em

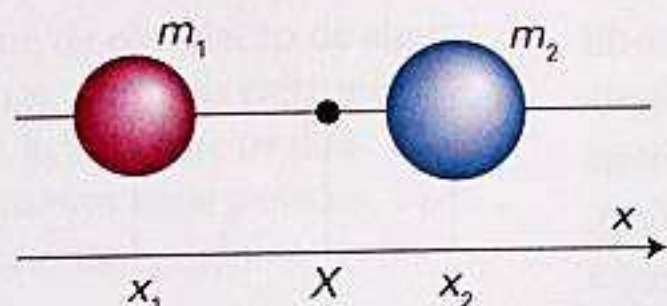



Fig. 9.36 As coordenadas usadas na discussão da separação do movimento relativo de duas partículas do movimento do centro de massa.

$$X = \frac{m_1}{m}x_1 + \frac{m_2}{m}x_2 \qquad m = m_1 + m_2 \qquad (9.48)$$

e a distância entre as partículas é $x = x_1 - x_2$. Segue-se que

$$x_1 = X + \frac{m_2}{m}x \qquad x_2 = X - \frac{m_1}{m}x \qquad (9.49)$$

O momento linear das partículas pode ser expresso em termos das variações de x e X:

$$p_1 = m_1\dot{x}_1 = m_1\dot{X} + \frac{m_1m_2}{m}\dot{x} \qquad p_2 = m_2\dot{x}_2 = m_2\dot{X} - \frac{m_1m_2}{m}\dot{x} \qquad (9.50)$$

Assim, temos que

$$\frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} = \tfrac{1}{2}m\dot{X}^2 + \tfrac{1}{2}\mu\dot{x}^2 \qquad (9.51)$$

em que μ é dado pela Eq. 9.6. Escrevendo $P = m\dot{X}$ para o momento linear do sistema como um todo e definindo p como $\mu\dot{x}$, encontramos

$$E = \frac{P^2}{2m} + \frac{p^2}{2\mu} + V \qquad (9.52a)$$

O hamiltoniano correspondente (generalizado para três dimensões) é, portanto,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_{\text{c.m.}} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V \qquad (9.52b)$$

em que no primeiro termo as derivadas são feitas com respeito às coordenadas do centro de massa, e no segundo termo são feitas com respeito às coordenadas relativas das partículas.

Escrevemos agora a função de onda total como o produto $\psi_{\text{total}} = \psi_{\text{c.m.}}\psi$, em que o primeiro termo é função somente das coordenadas do centro de massa, e o segundo somente das coordenadas relativas. A equação de Schrödinger total, $H\psi_{\text{total}} = E_{\text{total}}\psi_{\text{total}}$, pode então ser separada através do mesmo procedimento que usamos nas Seções 8.2a e 8.7, com $E_{\text{total}} = E_{\text{c.m.}} + E$.

(b) A separação dos movimentos radial e angular

O laplaciano em três dimensões é dado na Eq. 8.51a. Segue-se que a equação de Schrödinger na Eq. 9.6 é

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\Lambda^2\right)RY + VRY = ERY \qquad (9.53)$$

Como R depende somente de r e Y depende somente das coordenadas angulares, esta equação fica

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(Y\frac{\mathrm{d}^2R}{\mathrm{d}r^2} + \frac{2Y}{r}\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r} + \frac{R}{r^2}\Lambda^2Y\right) + VRY = ERY \qquad (9.54)$$

Se multiplicarmos todos os termos por r^2/RY, obtemos

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu R}\left(r^2\frac{\mathrm{d}^2R}{\mathrm{d}r^2} + 2r\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right) + Vr^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu Y}\Lambda^2Y = Er^2 \qquad (9.55)$$

Neste momento usamos o argumento usual. O termo em Y é o único que depende das variáveis angulares, de modo que ele deve ser uma constante. Quando escrevemos esta constante como $\hbar^2 l(l+1)/2\mu$, obtemos imediatamente a Eq. 9.8b.

Informação adicional 9.2 *A energia de interação spin-órbita*

A energia de um momento magnético $\boldsymbol{\mu}$ em um campo magnético $\mathcal{B}$ é dada pelo produto escalar $-\boldsymbol{\mu}\cdot\mathcal{B}$. Se o campo magnético for provocado pelo momento angular orbital do elétron, é proporcional a $\boldsymbol{l}$. Se o momento magnético $\boldsymbol{\mu}$ for o do spin do elétron, é proporcional a $\boldsymbol{s}$. Então, a energia da interação é proporcional ao produto escalar de $\boldsymbol{s}$ por $\boldsymbol{l}$:

$$\text{Energia de interação} = -\boldsymbol{\mu}\cdot\mathcal{B} \propto \boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{l}$$

(Para as várias manipulações em vetores usadas nesta seção, veja a *Revisão de matemática* 5 que se segue a este capítulo.) Notamos que o momento angular total é a soma vetorial dos momentos do spin e do orbital: $\boldsymbol{j} = \boldsymbol{l} + \boldsymbol{s}$. O módulo do vetor $\boldsymbol{j}$ calcula-se por

$$\boldsymbol{j}\cdot\boldsymbol{j} = (\boldsymbol{l}+\boldsymbol{s})\cdot(\boldsymbol{l}+\boldsymbol{s}) = \boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{l} + \boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{s} + 2\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{l}$$

De forma que

$$j^2 = l^2 + s^2 + 2\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{l}$$

Ou seja,

$$\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{l} = \tfrac{1}{2}\{j^2 - l^2 - s^2\}$$

no qual usamos o fato de que o produto escalar de dois vetores $\boldsymbol{u}$ e $\boldsymbol{v}$ é $\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{v} = uv\cos\theta$, do qual se segue que $\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{u} = u^2$.

Este é o resultado clássico. Para termos a resolução quântica, tratamos todas as grandezas como operadores e escrevemos

$$\hat{s}\cdot\hat{l} = \tfrac{1}{2}\{\hat{j}^2 - \hat{l}^2 - \hat{s}^2\}$$

Neste momento calculamos a correção de primeira ordem na energia avaliando o valor esperado:

$$\begin{aligned}\langle j,l,s|\hat{s}\cdot\hat{l}|j,l,s\rangle &= \tfrac{1}{2}\langle j,l,s|\hat{j}^2 - \hat{l}^2 - \hat{s}^2|j,l,s\rangle \\ &= \tfrac{1}{2}\{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)\}\hbar^2\end{aligned} \qquad (9.56)$$

Então, entrando com esta expressão na fórmula da energia de interação (E µ $\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{l}$) e escrevendo a constante de proporcionalidade como $hc\tilde{A}/\hbar^2$, obtemos a Eq. 9.42.

Questões teóricas

9.1 Discuta a origem das séries de linhas no espectro de emissão do hidrogênio. Que região do espectro eletromagnético está associada com cada uma das séries mostradas na Fig. 9.1?

9.2 Descreva o processo de separação de variáveis a ser aplicado para simplificar a descrição do átomo hidrogenoide livre para se mover pelo espaço.

9.3 Liste e dê o significado dos números quânticos necessários para especificar o estado interno de um átomo hidrogenoide.

9.4 Especifique e justifique as regras de seleção para as transições nos átomos hidrogenoides.

9.5 Explique o significado de (a) uma superfície de contorno e (b) a função de distribuição radial para os orbitais hidrogenoides.

9.6 Dê as configurações eletrônicas dos átomos polieletrônicos em função de suas localizações na tabela periódica.

9.7 Descreva e explique a variação das energias da primeira ionização ao longo do Período 2 da tabela periódica. Você esperaria a mesma variação no Período 3?

9.8 Descreva a aproximação dos orbitais atômicos para a função de onda de um átomo polieletrônico. Quais são as limitações dessa aproximação?

9.9 Explique a origem do acoplamento spin-órbita e como ele afeta a aparência de um espectro.

9.10 Descreva a origem física das larguras de linha nos espectros de absorção e emissão. Você espera as mesmas contribuições para espécies em fase condensada e em fase gás?

Exercícios

9.1(a) Determine as linhas de comprimento de onda mais curto e mais longo na série de Lyman.

9.1(b) A série de Pfund tem $n_1 = 5$. Determine as linhas de comprimento de onda mais curto e mais longo na série de Pfund.

9.2(a) Calcule o comprimento de onda, a frequência e o número de onda da transição $n = 2 \rightarrow n = 1$ no He^+.

9.2(b) Calcule o comprimento de onda, a frequência e o número de onda da transição $n = 5 \rightarrow n = 4$ no Li^{+2}.

9.3(a) Quando se faz incidir radiação ultravioleta de comprimento de onda de 58,4 nm, proveniente de uma lâmpada de hélio, sobre uma amostra de criptônio, observa-se a emissão de elétrons com a velocidade de 1,59 Mm s^{-1}. Determine a energia de ionização do criptônio.

9.3(b) Quando se faz incidir radiação ultravioleta de comprimento de onda de 58,4 nm, proveniente de uma lâmpada de hélio, sobre uma amostra de xenônio, observa-se a emissão de elétrons com a velocidade de 1,79 Mm s^{-1}. Determine a energia de ionização do xenônio.

9.4(a) Dê a degenerescência orbital dos níveis em um átomo de hidrogênio que tem energia (a) $-hcR_H$; (b) $-\frac{1}{9}hcR_H$; (c) $-\frac{1}{25}hcR_H$.

9.4(b) Dê a degenerescência orbital dos níveis em um átomo hidrogenoide (com Z entre parênteses) que tem energia (a) $-4hcR_{\text{átomo}}(2)$; (b) $-\frac{1}{4}hcR_{\text{átomo}}(4)$; (c) $-hcR_{\text{átomo}}(5)$.

9.5(a) A função de onda do estado fundamental do átomo de hidrogênio é Ne^{-r/a_0}. Determine a constante de normalização N.

9.5(b) A função de onda do orbital 2s do átomo de hidrogênio é $N(2 - r/a_0)e^{-r/a_0}$. Determine a constante de normalização N.

9.6(a) Mostre, derivando, que a função de onda radial 2s tem dois extremos na sua amplitude. Localize cada um deles.

9.6(b) Mostre, derivando, que a função de onda radial 3s tem três extremos na sua amplitude. Localize cada um deles.

9.7(a) Em que raio a probabilidade de encontrar um elétron num ponto de um átomo de H cai para 50% do seu valor máximo?

9.7(b) Em que raio, no átomo de H, a função de distribuição radial do estado fundamental tem (a) 50%, (b) 75% do seu valor máximo?

9.8(a) Localize os nós radiais no orbital 3s de um átomo de H.

9.8(b) Localize os nós radiais no orbital 4p de um átomo de H.

9.9(a) Calcule a energia cinética média e a energia potencial média de um elétron no estado fundamental do átomo de hidrogênio.

9.9(b) Calcule a energia cinética média e a energia potencial média de um elétron num orbital 2s de um átomo hidrogenoide com o número atômico Z.

9.10(a) Escreva a expressão da função de distribuição radial de um elétron 2s num átomo hidrogenoide, e determine o raio em que é mais provável encontrar o elétron.

9.10(b) Escreva a expressão da função de distribuição radial de um elétron 3s num átomo hidrogenoide, e determine o raio em que é mais provável encontrar o elétron.

9.11(a) Escreva a expressão para a função de distribuição radial de um elétron 2p num átomo hidrogenoide, e determine o raio mais provável de o elétron ser encontrado.

9.11(b) Escreva a expressão para a função de distribuição radial de um elétron 3p num átomo hidrogenoide, e determine o raio mais provável de o elétron ser encontrado.

9.12(a) Qual o momento angular orbital de um elétron nos orbitais (a) 1s, (b) 3s, (c) 3d? Dê o número de nós angulares e radiais em cada caso.

9.12(b) Qual o momento angular orbital de um elétron nos orbitais (a) 4d, (b) 2p, (c) 3p? Dê o número de nós angulares e radiais em cada caso.

9.13(a) Localize os nós angulares e os planos nodais de cada um dos orbitais 2p de um átomo hidrogenoide de número atômico Z. Para localizar os nós angulares, dê o ângulo que o plano faz com o eixo z.

9.13(b) Localize os nós angulares e os planos nodais de cada um dos orbitais 3d de um átomo hidrogenoide de número atômico Z. Para localizar os nós angulares, dê o ângulo que o plano faz com o eixo z.

9.14(a) Entre as transições seguintes, quais as permitidas no espectro de emissão normal de um átomo? (a) 2s → 1s, (b) 2p → 1s, (c) 3d → 2p.

9.14(b) Entre as transições seguintes, quais as permitidas no espectro de emissão normal de um átomo? (a) 5d → 2s, (b) 5p → 3s, (c) 6p → 4f.

9.15(a) Qual o comprimento de onda, deslocada pelo efeito Doppler, de uma radiação vermelha (680 nm) de um sinal de tráfego, que se aproxima à velocidade de 60 km h^{-1}?

9.15(b) A que velocidade se aproxima uma luz vermelha (680 nm) de sinal de tráfego para parecer verde (530 nm)?

9.16(a) Estime o tempo de vida de um estado que proporciona linha espectral com a largura de (a) 0,20 cm^{-1}, (b) 2,0 cm^{-1}.

9.16(b) Estime o tempo de vida de um estado que proporciona linha espectral com a largura de (a) 200 MHz, (b) 2,45 cm^{-1}.

9.17(a) Uma molécula num líquido sofre cerca de $1,0 \times 10^{13}$ colisões em cada segundo. Admitamos que (a) toda colisão desativa vibracionalmente a molécula ou (b) somente uma colisão em 100 é efetiva na desativação. Calcule, em cada caso, a largura (em cm^{-1}) das transições vibracionais na molécula.

9.17(b) Uma molécula num gás sofre cerca de $1,0 \times 10^{9}$ colisões em cada segundo. Admitamos que (a) toda colisão desativa rotacionalmente a molécula ou (b) apenas uma colisão em cada 10 é eficiente na desativação. Calcule a largura (em hertz) das transições rotacionais da molécula em cada caso.

9.18(a) (a) Escreva a configuração eletrônica do estado fundamental dos metais d do escândio ao zinco.

9.18(b) (a) Escreva a configuração eletrônica do estado fundamental dos metais d do ítrio ao cádmio.

9.19(a) (a) Escreva a configuração eletrônica do íon Ni^{2+}. (b) Quais os valores possíveis dos números quânticos do spin total S e M_S deste íon?

9.19(b) (a) Escreva a configuração eletrônica do íon V^{2+}. (b) Quais os valores possíveis dos números quânticos do spin total S e M_S deste íon?

9.20(a) Calcule os valores permitidos de j para (a) um elétron d e (b) para um elétron f.

9.20(b) Calcule os valores permitidos de j para (a) um elétron p e (b) para um elétron h.

9.21(a) Um elétron, em dois estados diferentes de um átomo, tem $j = \frac{3}{2}$ e $\frac{1}{2}$. Qual é, em cada caso, o número quântico do momento angular orbital?

9.21(b) Quais os números quânticos do momento angular total permitidos para um sistema composto com $j_1 = 5$ e $j_2 = 3$?

9.22(a) Que informação o símbolo $^1D_2$ proporciona sobre o momento angular do átomo?

9.22(b) Que informação o símbolo $^3F_4$ proporciona sobre o momento angular do átomo?

9.23(a) Suponha que um átomo tenha (a) 2, (b) 3 elétrons em diferentes orbitais. Quais os valores possíveis do número quântico do spin total S? Qual a multiplicidade em cada caso?

9.23(b) Imagine que um átomo tenha (a) 4, (b) 5 elétrons em orbitais diferentes. Quais os valores possíveis do número quântico do spin total S? Qual a multiplicidade em cada caso?

9.24(a) Que termos atômicos são possíveis com a configuração eletrônica ns^1nd^1? Que termo terá, possivelmente, energia mais baixa?

9.24(b) Que termos atômicos são possíveis com a configuração eletrônica np^1nd^1? Que termo terá, possivelmente, energia mais baixa?

9.25(a) Que valores de J podem ocorrer nos termos (a) ^1S, (b) ^2P, (c) ^3P? Quantos estados (diferenciados pelo número quântico M_J) pertencem a cada nível?

9.25(b) Que valores de J podem ocorrer nos termos (a) ^3D, (b) ^4D, (c) ^2G? Quantos estados (diferenciados pelo número quântico M_J) pertencem a cada nível?

9.26(a) Dê os possíveis símbolos dos termos para (a) Li [He]$2s^1$, (b) Na [Ne]$3p^1$.

9.26(b) Dê os possíveis símbolos dos termos para (a) Sc [Ar] $3d^14s^2$, (b) Br [Ar]$3d^{10}4s^24p^5$.

9.27(a) Quais das seguintes transições entre termos são permitidas no espectro eletrônico de emissão normal de um átomo polieletrônico: (a) $^3D_2 \rightarrow {}^3P_1$, (b) $^3P_2 \rightarrow {}^1S_0$, (c) $^3F_4 \rightarrow {}^3D_3$?

9.27(b) Quais das seguintes transições entre termos são permitidas no espectro eletrônico de emissão normal de um átomo polieletrônico: (a) $^2P_{3/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$, (b) $^3P_0 \rightarrow {}^3S_1$, (c) $^3D_3 \rightarrow {}^1P_1$?

Problemas*

Problemas numéricos

9.1 A *série de Humphreys* é outro grupo de linhas do espectro do hidrogênio atômico. Principia em 12.368 nm e aparece até 3281,4 nm. Quais as transições envolvidas nesta série? Quais os comprimentos de onda das transições intermediárias?

9.2 Uma série de linhas do espectro do hidrogênio atômico é constituída pelos comprimentos de onda 656,46 nm, 486,27 nm, 434,17 nm e 410,29 nm. Qual o comprimento de onda da linha seguinte nesta série? Qual a energia de ionização do átomo no estado mais baixo dessas transições?

9.3 O íon Li^{2+} é hidrogenoide e tem uma série de Lyman com as linhas em 740.747 cm^{-1}, 877.924 cm^{-1}, 925.933 cm^{-1}, e outras adiante. Mostre que os níveis de energia têm a forma $-hcR/n^2$ e ache o valor de R para este íon. Estime os números de onda das duas transições da série de Balmer com maior comprimento de onda e estime a energia de ionização do íon.

9.4 Uma série de linhas do espectro dos átomos de Li neutros provém das combinações de $1s^22p^1$ ^2P com $1s^2nd^1$ ^2D e tem os comprimentos de onda 610,36 nm, 460,29 nm e 413,23 nm. Os orbitais d são hidrogenoides. Sabe-se que o termo ^2P está 670,78 nm acima do estado fundamental, que é $1s^22s^1$ ^2S. Calcule a energia de ionização do estado fundamental do átomo.

9.5‡ W.P. Wijesundera, S.H. Vosko e F.A. Parpia [*Phys. Rev.* A **51**, 278 (1995)] tentaram determinar a configuração eletrônica do estado fundamental do lawrêncio, elemento 103. As duas configurações propostas são [Rn]$5f^{14}7s^27p^1$ e [Rn]$5f^{14}6d^17s^2$. Dê os símbolos dos termos de cada configuração e identifique o termo de energia mais baixa em cada uma delas. Que termo seria o mais baixo de acordo com uma estimativa simples do acoplamento spin-órbita?

9.6 A linha característica da emissão dos átomos de K tem duas componentes muito próximas, uma a 766,70 nm e outra a 770,11 nm. Explique esta estrutura da linha e deduza outras informações pertinentes.

9.7 Calcule a massa do dêuteron sabendo que a primeira linha da série de Lyman do H está a 82.259,098 cm^{-1}, enquanto a linha correspondente do espectro do D está a 82.281,476 cm^{-1}. Calcule a razão entre as energias de ionização do H e do D.

9.8 O positrônio é constituído por um elétron e um pósitron (mesma massa que o elétron, carga de sinal oposto) que orbitam em torno de um centro de massa comum. Os traços gerais do espectro desta entidade serão, possivelmente, semelhantes aos do hidrogênio, e as diferenças serão provocadas, principalmente, pelas diferenças das massas envolvidas. Estime os números de onda das primeiras três linhas da série de Balmer do positrônio. Qual a energia de ligação do estado fundamental do positrônio?

9.9 O *efeito Zeeman* é a modificação de um espectro atômico pela aplicação de um campo magnético forte. Ele surge da interação entre os campos aplicados e os momentos magnéticos devidos ao momento angular orbital e de spin (recorde a experiência de Stern-Gerlach, que evidenciou a existência do spin; Seção 8.8). Para que tenhamos alguma compreensão do chamado *efeito Zeeman normal*, que é observado em transições que envolvem estados simpletos, considere um elétron p, com $l = 1$ e $m_l = 0, \pm 1$. Na ausência de um campo magnético, estes três estados são degenerados. Quando um campo magnético de intensidade $\mathcal{B}$ está presente, a degenerescência é removida e se observa que o estado com $m_l = +1$ tem sua energia aumentada de $\mu_B\mathcal{B}$, o estado com $m_l = 0$ tem sua energia inalterada e o estado com $m_l = -1$ tem a energia diminuída de $\mu_B\mathcal{B}$, em que $\mu_B = e\hbar/2m_e = 9,274 \times 10^{-24}$ J T^{-1} é o magnéton de Bohr (veja a Seção 13.1). Portanto, uma transição entre um termo $^1S_0$ e um termo $^1P_1$ consiste em três linhas espectrais na presença de um campo magnético, e de apenas uma linha na ausência do campo. (a) Calcule o espaçamento, em centímetros recíprocos, das três linhas espectrais de uma transição entre um termo $^1S_0$ e um termo $^1P_1$ na presença de um campo magnético de 2 T (1 T = 1 kg s^{-2} A^{-1}). (b) Compare o valor obtido em (a) com os números de onda típicos de uma transição óptica, como, por exemplo, os da série de Balmer para o átomo de H. O espaçamento das linhas provocado pelo efeito Zeeman normal é relativamente pequeno ou é grande?

9.10 Em 1976 foi anunciada, erroneamente, a descoberta do primeiro elemento "superpesado", em uma amostra de mica. O seu número atômico

* Os problemas assinalados com o símbolo ‡ foram propostos por Charles Trapp, Carmen Giunta e Marshall Cady.

seria 126. Qual a distância mais provável entre o núcleo de um átomo deste elemento e os elétrons mais internos? (Nos elementos superpesados, os efeitos relativísticos são muito importantes; ignore-os neste problema.)

9.11 Um elétron no estado fundamental do íon He^+ sofre uma transição a um estado descrito pela função de onda $R_{4,1}(r)Y_{1,1}(\theta,\phi)$. (a) Descreva a transição usando os símbolos dos termos. (b) Calcule o comprimento de onda, a frequência e o número de onda da transição. (c) De quanto varia o raio médio do elétron devido à transição?

9.12 A frequência de colisão de uma molécula de massa m num gás a uma pressão p é $z = 4\sigma(kT/\pi m)^{1/2}p/kT$, em que σ é a seção eficaz de colisão. Ache a expressão do tempo de vida limitado pela colisão de um estado excitado, admitindo que toda colisão é eficiente na desativação. Estime a largura da transição rotacional no HCl (σ = 0,30 nm^2) a 25°C e 1,0 atm. A que valor deve ser reduzida a pressão do gás de modo que o alargamento provocado pelas colisões seja menos importante do que o alargamento do efeito Doppler?

Problemas teóricos

9.13 Qual o ponto mais provável (o ponto, não o raio) de encontrar um elétron 2p de um átomo de hidrogênio?

9.14 Mostre, por integração, que os orbitais hidrogenoides (a) 1s e 2s e (b) $2p_x$ e $2p_y$ são mutuamente ortogonais.

9.15‡ As expressões para alguns orbitais hidrogenoides são dadas nas Tabelas 9.1 e 8.2. (a) Verifique se o orbital $3p_x$ está normalizado e se é ortogonal ao orbital $3d_{xy}$. (b) Determine as posições dos nós radiais e dos planos nodais dos orbitais 3s, $3p_x$ e $3d_{xy}$. (c) Determine o raio médio do orbital 3s. (d) Faça um gráfico da função de distribuição radial dos três orbitais [da parte (b)] e discuta o significado desses gráficos na interpretação das propriedades dos átomos polieletrônicos. (e) Construa os gráficos polares no plano xy e as superfícies de contorno para esses orbitais. Construa os contornos de forma que a distância da origem à superfície seja igual ao valor absoluto da parte angular da função de onda. Compare o desenho das superfícies de contorno dos orbitais s, p e d com a superfície de contorno de um orbital f; *e.g.*, $\psi_f \propto x(5z^2 - r^2) \propto \operatorname{sen}\theta\,(5\cos^2\theta - 1)\cos\phi$.

9.16 Determine se os orbitais p_x e p_y são autofunções de l_z. Se não forem, haverá combinação linear que seja autofunção de l_z?

9.17 Mostre que l_z e l^2 comutam com o hamiltoniano de um átomo de hidrogênio. Qual o significado desses resultados?

9.18 O "tamanho" de um átomo é considerado, às vezes, como o raio de uma esfera que contém 90% da densidade de carga dos elétrons que ocupam o orbital mais externo. Calcule o "tamanho" do átomo de hidrogênio no seu estado fundamental, de acordo com esta definição. Explore como o "tamanho" varia quando a definição muda para outras porcentagens, e faça um gráfico das suas conclusões.

9.19 Algumas propriedades atômicas dependem do valor médio de $1/r$ em vez do valor médio de r. Calcule o valor médio de $1/r$ para (a) o orbital 1s do átomo de hidrogênio, (b) o orbital 2s de um átomo hidrogenoide, (c) o orbital 2p de um átomo hidrogenoide.

9.20 Uma das mais famosas, e hoje obsoleta, teorias sobre o átomo de hidrogênio foi a proposta por Bohr. Foi substituída pela teoria da mecânica quântica, mas por uma coincidência notável (que se repete outras vezes em questões envolvendo o potencial coulombiano) as energias que ele prevê concordam exatamente com as obtidas pela equação de Schrödinger. No átomo de Bohr, o elétron percorre uma órbita circular em torno do núcleo. A força de atração coulombiana ($Ze^2/4\pi\varepsilon_0 r^2$) é equilibrada pelo efeito centrífugo do movimento orbital. Bohr propôs que o momento angular fosse limitado a múltiplos inteiros de $\hbar$. Quando as duas forças mencionadas se equilibram, o átomo fica num estado estacionário até fazer uma transição espectral. Calcule as energias de um átomo hidrogenoide com este modelo de Bohr.

9.21 O modelo de Bohr do átomo foi mencionado no Problema 9.20. Que aspectos do modelo são inadmissíveis pela mecânica quântica? Em que o estado fundamental do átomo de Bohr difere do estado fundamental real? Há diferenças experimentais entre o modelo de Bohr para o estado fundamental e o modelo quântico do mesmo estado?

9.22 As unidades atômicas de comprimento e de energia podem se basear nas propriedades de um certo átomo. A escolha mais comum é a do átomo de hidrogênio, com a unidade de comprimento coincidindo com o raio de Bohr, a_0, e a unidade de energia com a energia do orbital 1s. Se em lugar do átomo de hidrogênio fosse adotado o positrônio (e^+, e^-) com definições semelhantes das unidades de comprimento e de energia, quais seriam as relações entre os dois conjuntos de unidades atômicas?

9.23 Algumas das regras de seleção para os átomos hidrogenoides foram obtidas na *Justificativa* 9.4. Complete a derivação considerando as componentes x e y do operador de momento de dipolo elétrico.

9.24‡ A divisão dos feixes atômicos na experiência de Stern-Gerlach é pequena e opera ou com grandes gradientes do campo magnético ou com ímãs compridos, para serem obtidas boas observações. Com um feixe de átomos de momento angular orbital nulo, como H ou Ag, o desvio é dado por $x = \pm(\mu_B L^2/4E_k)\mathrm{d}\mathcal{B}/\mathrm{d}z$ em que μ_B é o magneto de Bohr (Problema 9.9), L é o comprimento do ímã, E_k é a energia cinética média dos átomos do feixe e $\mathrm{d}\mathcal{B}/\mathrm{d}z$ é o gradiente do campo magnético. (a) Com a distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann, mostre que a energia cinética de translação média dos átomos que emergem num feixe através de orifício nas paredes de um forno, na temperatura T, é $2kT$. (b) Calcule o gradiente de campo magnético capaz de provocar a separação de 1,00 mm em um feixe de átomos de Ag provenientes de um forno a 1000 K, com um ímã de 50 cm de comprimento.

9.25 A função de onda de um átomo polieletrônico de camada fechada pode ser expressa como um determinante de Slater (Seção 9.4b). Uma propriedade útil dos determinantes é que a troca de duas linhas ou colunas do determinante altera o seu sinal; assim, o determinante se anula quando duas linhas ou colunas são iguais. Use esta propriedade para mostrar que (a) a função de onda é antissimétrica em relação à troca de duas partículas, (b) dois elétrons não podem ocupar o mesmo orbital com o mesmo spin.

Aplicações: à astrofísica e bioquímica

9.26 O hidrogênio é o material mais abundante em todas as estrelas. Entretanto, as linhas de absorção ou de emissão devidas ao hidrogênio são de muito pouca intensidade nos espectros de estrelas com temperaturas efetivas maiores que 25.000 K. Explique esta observação.

9.27 A distribuição dos isótopos de um elemento pode fornecer informações sobre as reações nucleares que ocorrem no interior de uma estrela. Mostre que é possível usar a espectroscopia para confirmar a presença de $^4He^+$ e $^3He^+$ numa estrela calculando-se os números de onda das transições $n = 3 \rightarrow n = 2$ e $n = 2 \rightarrow n = 1$ para cada isótopo.

9.28‡ Os átomos em estados muito excitados têm os elétrons com números quânticos principais muito grandes. Estes *átomos de Rydberg* têm propriedades peculiares e de bastante interesse na astrofísica. Deduza uma relação que dê a separação dos níveis de energia nos átomos de hidrogênio com grandes valores de n. Calcule esta separação para n = 100. Calcule também, no mesmo caso, o raio mais provável, a seção reta geométrica e a energia de ionização. Uma colisão térmica com outro átomo de hidrogênio seria capaz de ionizar este átomo de Rydberg? Que velocidade mínima teria este segundo átomo ionizante? Poderia um átomo neutro de H, normal, passar através de um átomo de Rydberg sem perturbá-lo? Como seria a função de onda radial do orbital 100s?

9.29 O espectro de uma estrela é usado para medir a sua *velocidade radial* em relação ao Sol; esta velocidade se define como a componente do vetor velocidade da estrela paralela ao vetor que conecta o centro da estrela ao centro do Sol. A medição se baseia no efeito Doppler. Quando uma estrela, emitindo radiação eletromagnética de frequência ν, se move com velocidade relativa s em relação a um observador, este detecta uma radiação de frequência $\nu_{\text{afastamento}} = \nu f$ ou $\nu_{\text{aproximação}} = \nu/f$, em que $f = \{(1 - s/c)/(1 + s/c)\}^{1/2}$ e c é a velocidade da luz. É fácil verificar que $\nu_{\text{afastamento}} < \nu$ e uma estrela que se afasta tem um *deslocamento para o vermelho* do seu espectro, quando este é comparado com o de uma fonte idêntica, porém estacionária. Além disso, $\nu_{\text{aproximação}} > \nu$ e uma estrela que se aproxima se caracteriza por um *deslocamento para o azul* do seu espectro, quando este é comparado com o de uma fonte idêntica, porém estacionária. Num experimento típico, ν é a frequência de uma linha espectral de um elemento medida num laboratório fixo na Terra a partir de uma fonte de calibração, tal como uma lâmpada de arco voltaico. Medições de algumas linhas espectrais de uma estrela fornecem ν_{estrela}, e a velocidade de aproximação ou de afastamento pode ser calculada utilizando-se o valor de ν e a equação acima. (a) Três linhas de Fe I provenientes da estrela HDE 271 182, que pertence à Grande Nuvem Magelânica, ocorrem em 438,882 nm, 441,000 nm e 442,020 nm. As mesmas linhas ocorrem em 438,392 nm, 440,510 nm e 441,510 nm num espectro de um arco de ferro fixo na Terra. Determine se a HDE 271 182 está se aproximando ou se afastando da Terra e estime a velocidade radial da estrela em relação à Terra. (b) De que informação adicional você necessitaria para calcular a velocidade radial da estrela HDE 271 182 em relação ao Sol?

9.30 No Problema 9.29, vimos que os deslocamentos Doppler das linhas espectrais atômicas são usados para estimar a velocidade de afastamento ou aproximação de uma estrela. Da discussão na Seção 9.6a, pode ser inferido que o alargamento Doppler de uma linha espectral atômica depende da temperatura da estrela que emite a radiação. Observou-se que uma linha espectral do $^{48}Ti^{8+}$ (de massa igual a 47,95 m_u) em uma estrela distante era deslocada de 654,2 nm para 706,5 nm, com um alargamento de 61,8 pm. Qual é a velocidade de afastamento e qual a temperatura da superfície da estrela?

9.31 Os metais de transição ferro, cobre e manganês formam cátions com diversos estados de oxidação. Esta é a razão de eles serem encontrados em

muitas oxirredutases e em diversas proteínas da fosforilação oxidativa e da fotossíntese. Explique por que muitos metais de transição formam cátions com diferentes estados de oxidação.

9.32 O tálio, uma neurotoxina, é o membro mais pesado do Grupo 13 da tabela periódica e encontra-se mais comumente no estado de oxidação +1. O alumínio, causador de anemia e demência, também é um membro desse grupo, mas suas propriedades químicas são dominadas pelo estado de oxidação +3. Analise esta afirmação fazendo o gráfico das energias de primeira, segunda e terceira ionizações para os elementos do Grupo 13 em função do número atômico. Explique as tendências observadas. *Sugestão:* A energia de terceira ionização, I_3, é a energia mínima necessária para remover um elétron de um cátion duplamente carregado: $E^{2+}(g) \rightarrow E^{3+}(g) + e^-(g)$, $I_3 = E(E^{3+}) - E(E^{2+})$. Obtenha os dados relevantes nos sites apresentados no texto.

REVISÃO DE MATEMÁTICA 5

Vetores

Uma grandeza vetorial tem módulo, direção e sentido. O vetor mostrado na Fig. RM5.1 tem componentes nos eixos x, y e z com valores v_x, v_y e v_z, respectivamente. O vetor pode ser representado por

$$\boldsymbol{v} = v_x\boldsymbol{i} + v_y\boldsymbol{j} + v_z\boldsymbol{k} \qquad \text{(RM5.1)}$$

em que $\boldsymbol{i}$, $\boldsymbol{j}$ e $\boldsymbol{k}$ são **vetores unitários**, vetores de módulo 1 que apontam ao longo das direções positivas dos eixos dos x, y e z. O módulo do vetor é simbolizado por v ou $|\boldsymbol{v}|$ e é dado por

$$v = (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{1/2} \qquad \text{(RM5.2)}$$

Fig. RM5.1 O vetor v tem componentes v_x, v_y e v_z segundo os eixos x, y e z, respectivamente. Ele tem um módulo v.

RM5.1 Adição e subtração

Se $\boldsymbol{v} = v_x\boldsymbol{i} + v_y\boldsymbol{j} + v_z\boldsymbol{k}$ e $\boldsymbol{u} = u_x\boldsymbol{i} + u_y\boldsymbol{j} + u_z\boldsymbol{k}$, então

$$\boldsymbol{v} \pm \boldsymbol{u} = (v_x \pm u_x)\boldsymbol{i} + (v_y \pm u_y)\boldsymbol{j} + (v_z \pm u_z)\boldsymbol{k} \qquad \text{(RM5.3)}$$

Algumas vezes é interessante usar um método gráfico para adição e subtração de vetores. Considere dois vetores $\boldsymbol{v}$ e $\boldsymbol{u}$ fazendo um ângulo θ entre eles (Fig. RM5.2a). A primeira etapa para a adição de $\boldsymbol{u}$ a $\boldsymbol{v}$ consiste em ligar a extremidade final de $\boldsymbol{u}$ à extremidade inicial de $\boldsymbol{v}$, como mostrado na Fig. RM5.2b. Na segunda etapa, desenhamos um vetor que vai da extremidade final de $\boldsymbol{v}$ até a extremidade inicial de $\boldsymbol{u}$, como mostrado na Fig. RM5.2c. A inversão da ordem de adição conduz ao mesmo resultado. Isto é, obtemos o mesmo vetor resultante independente se adicionamos $\boldsymbol{u}$ a $\boldsymbol{v}$ ou $\boldsymbol{v}$ a $\boldsymbol{u}$ (Fig. RM5.3).

Para calcular o módulo da resultante $\boldsymbol{w} = \boldsymbol{u} + \boldsymbol{v}$, observamos que $\boldsymbol{v}$, $\boldsymbol{u}$ e $\boldsymbol{w}$ formam um triângulo que tem os módulos de dois de seus lados (u e v) e o ângulo entre eles ($180° - \theta$) conhecidos (veja a Fig. RM5.2c). O módulo do terceiro lado, w, pode ser obtido fazendo-se uso da *lei dos cossenos*.

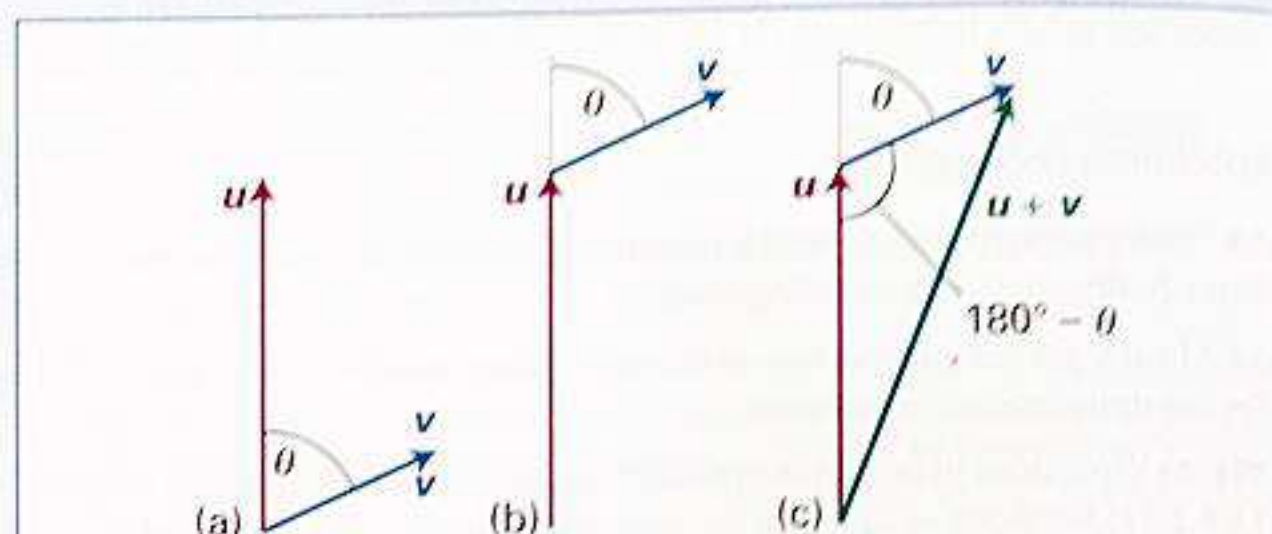



Fig. RM5.2 (a) Vetores $\boldsymbol{v}$ e $\boldsymbol{u}$ fazendo um ângulo θ entre eles. (b) Para somar $\boldsymbol{u}$ a $\boldsymbol{v}$, primeiro ligamos a extremidade final de $\boldsymbol{u}$ à extremidade inicial de $\boldsymbol{v}$, tendo certeza de que o ângulo θ entre os vetores permanece constante. (c) Para terminar a operação, desenhamos o vetor resultante ligando a extremidade final de $\boldsymbol{u}$ à extremidade inicial de $\boldsymbol{v}$.

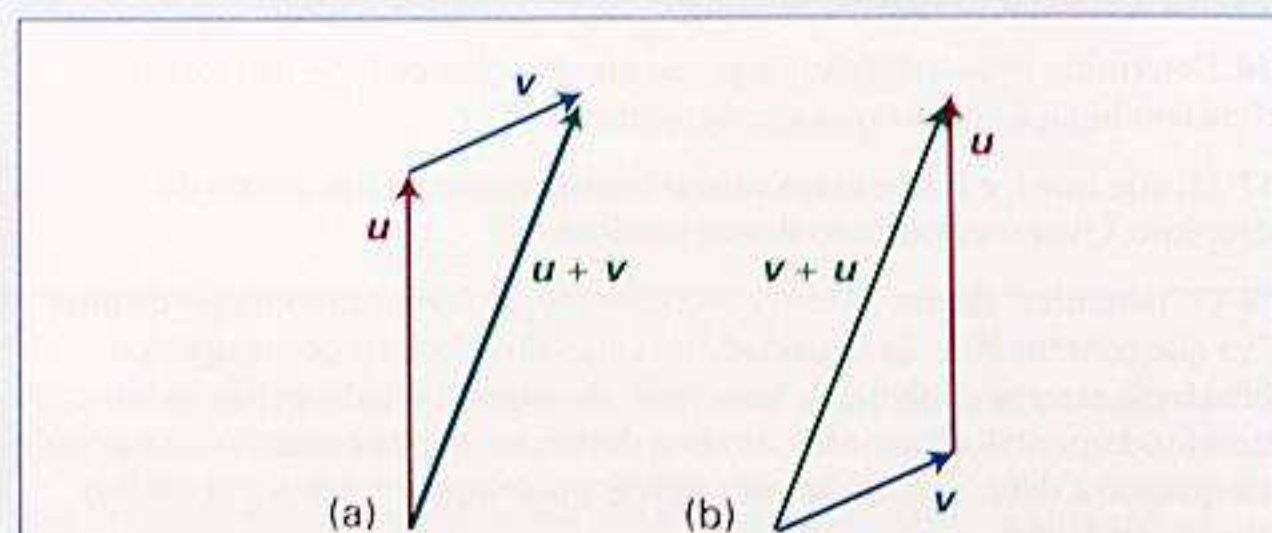



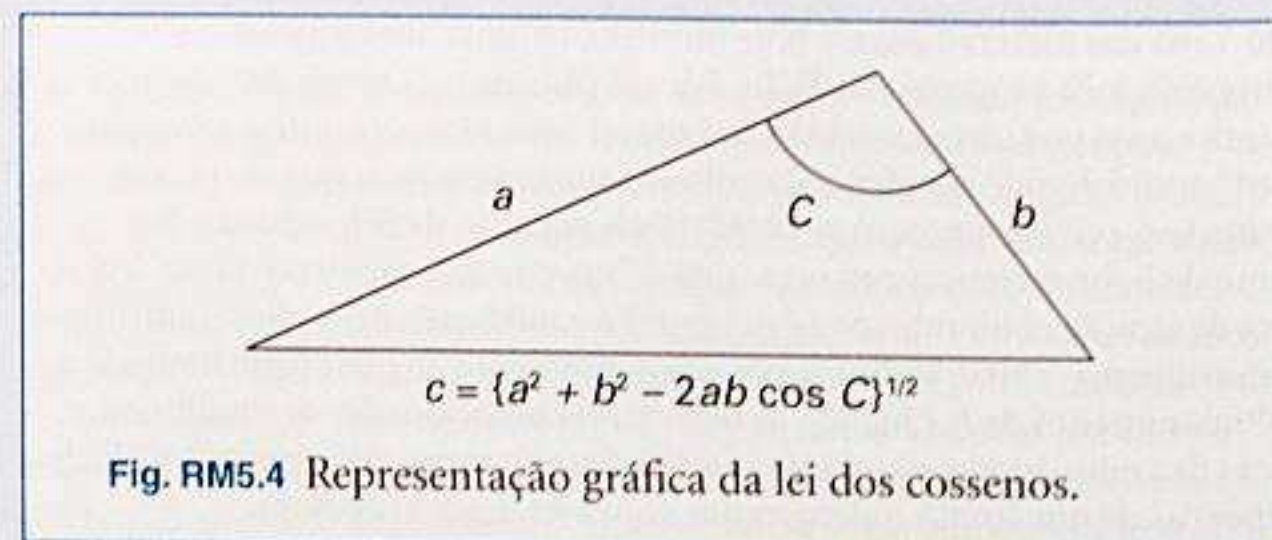
Fig. RM5.3 A adição de (a) $\boldsymbol{v}$ a $\boldsymbol{u}$ dá a mesma resultante que a adição de (b) $\boldsymbol{u}$ a $\boldsymbol{v}$.

$c = \{a^2 + b^2 - 2ab\cos C\}^{1/2}$

Fig. RM5.4 Representação gráfica da lei dos cossenos.

Para um triângulo com lados a, b e c, e ângulo C em oposição ao lado c:

$$c^2 = a^2 + b^2 - 2ab\cos C$$

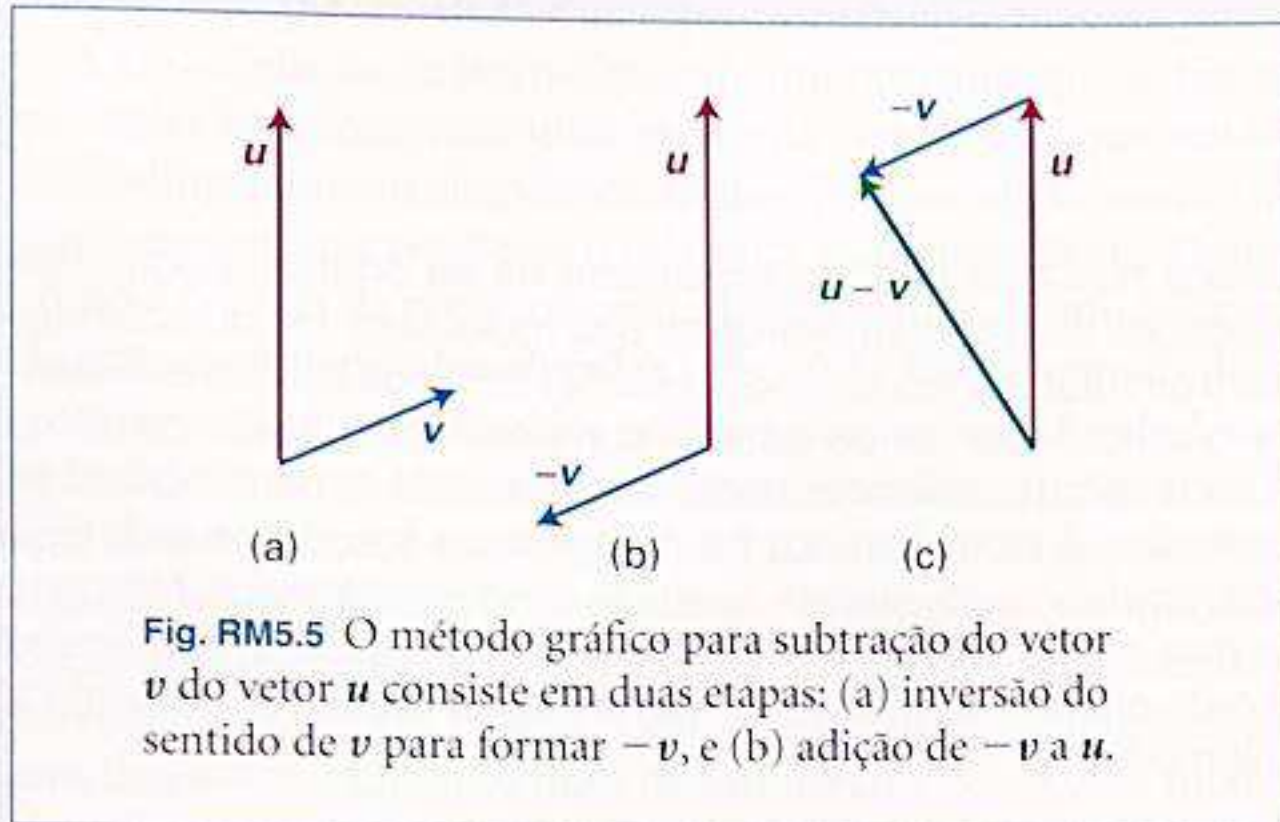
Esta lei é resumida graficamente na Fig. RM5.4 e sua aplicação ao caso mostrado na Fig. RM.2c conduz à expressão

$$w^2 = u^2 + v^2 - 2uv\cos(180° - \theta)$$

Como $\cos(180° - \theta) = -\cos\theta$, obtemos, depois de fazermos a raiz quadrada de ambos os termos da equação anterior,

$$w = (u^2 + v^2 + 2uv\cos\theta)^{1/2} \qquad \text{(RM5.4)}$$

A subtração de vetores segue os mesmos princípios apresentados para a adição. Considere novamente os vetores mostrados na Fig. RM5.2a. Observamos que a subtração de $\boldsymbol{u}$ de $\boldsymbol{v}$ é equivalente à adição de $-\boldsymbol{u}$ a $\boldsymbol{v}$. Segue que na primeira etapa da subtração desenhamos $-\boldsymbol{u}$ invertendo o sentido de $\boldsymbol{u}$ (Fig. RM5.5a). A segunda etapa consiste então na adição de $-\boldsymbol{u}$ a $\boldsymbol{v}$ usando o método mostrado na Fig. RM5.2c.

Fig. RM5.5 O método gráfico para subtração do vetor $\boldsymbol{v}$ do vetor $\boldsymbol{u}$ consiste em duas etapas: (a) inversão do sentido de $\boldsymbol{v}$ para formar $-\boldsymbol{v}$, e (b) adição de $-\boldsymbol{v}$ a $\boldsymbol{u}$.

RM5.2 Multiplicação

Existem duas maneiras de multiplicar vetores. Em um tipo de procedimento, o **produto escalar** de dois vetores $\boldsymbol{u}$ e $\boldsymbol{v}$ é definido por

$$\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{v} = uv\cos\theta \qquad \text{Produto escalar} \qquad \text{(RM5.5)}$$

Como sugere seu nome, o produto escalar de dois vetores é um escalar.

• **Uma breve ilustração**

A energia de interação entre um momento magnético $\boldsymbol{\mu}$ (que pode ser devido ao momento angular orbital, $\boldsymbol{l}$, de um elétron, $\boldsymbol{\mu} = \gamma\boldsymbol{l}$) e um campo magnético $\boldsymbol{\mathcal{B}}$ é $E = -\boldsymbol{\mu}\times\boldsymbol{\mathcal{B}}$. Imagine que o campo é aplicado na direção z; neste caso, $\boldsymbol{\mathcal{B}} = \mathcal{B}\boldsymbol{k}$. A energia de interação é, então,

$$E = -\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{\mathcal{B}} = -\boldsymbol{\mu}\cdot\mathcal{B}\boldsymbol{k} = -\mu_z\mathcal{B} = -\mu\mathcal{B}\cos\theta$$

em que θ é o ângulo entre o momento magnético e a direção do campo. •

O segundo tipo de multiplicação de vetores é o **produto vetorial** de dois vetores $\boldsymbol{u}$ e $\boldsymbol{v}$ para dar um vetor $\boldsymbol{w}$:

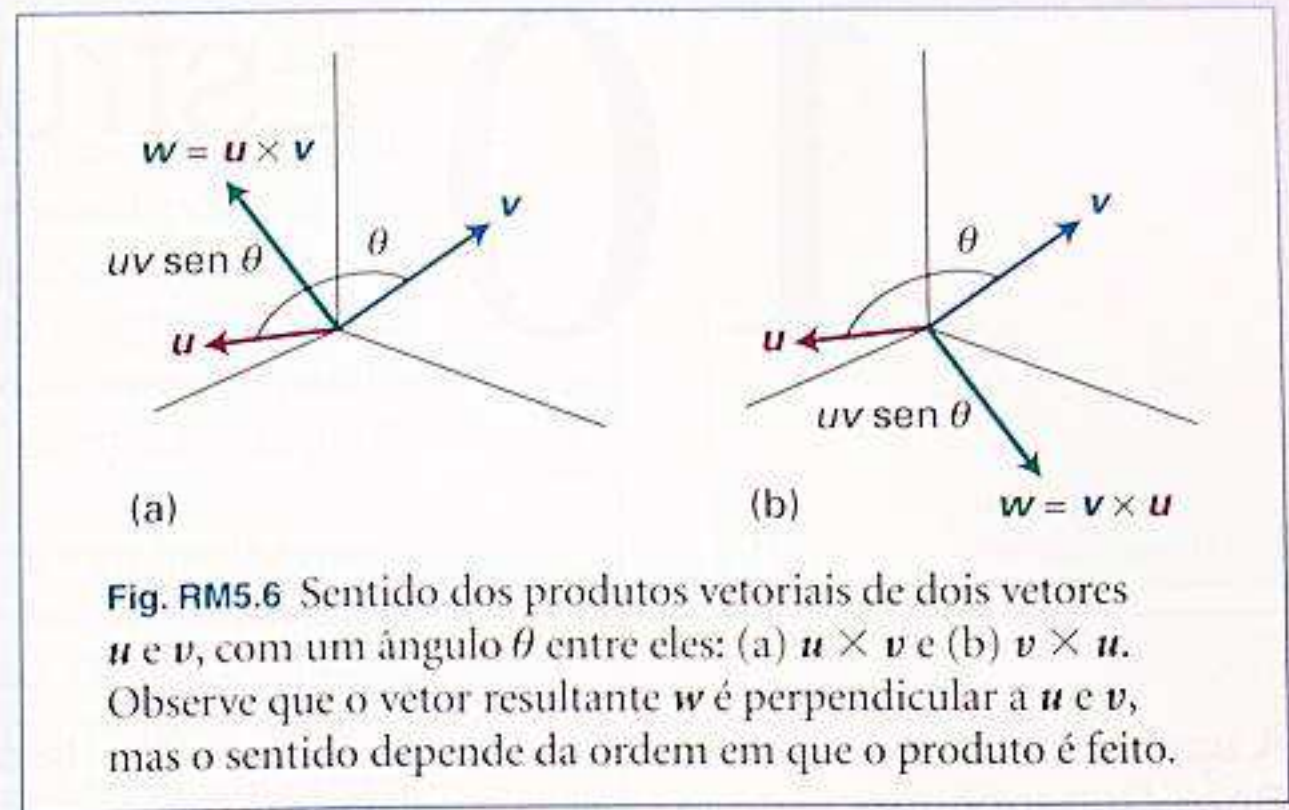
$$\boldsymbol{u}\times\boldsymbol{v} = \boldsymbol{w} \qquad \text{Produto vetorial} \qquad \text{(RM5.6)}$$

em que o módulo de $\boldsymbol{w}$ é $uv\,\text{sen}\,\theta$, sendo θ o ângulo entre $\boldsymbol{u}$ e $\boldsymbol{v}$. O sentido de $\boldsymbol{w}$ é determinado pela "regra da mão direita" (Fig. RM5.6). Uma definição equivalente é

$$\boldsymbol{u}\times\boldsymbol{v} = \begin{vmatrix} \boldsymbol{i} & \boldsymbol{j} & \boldsymbol{k} \\ u_x & u_y & u_z \\ v_x & v_y & v_z \end{vmatrix} \qquad \text{Produto vetorial} \qquad \text{(RM5.7)}$$

$$= (u_yv_z - u_zv_y)\boldsymbol{i} - (u_xv_z - u_zv_x)\boldsymbol{j} + (u_xv_y - u_yv_x)\boldsymbol{k}$$

onde a estrutura entre barras é um determinante (veja a *Revisão de matemática* 6 que se segue ao Capítulo 10).

Fig. RM5.6 Sentido dos produtos vetoriais de dois vetores $\boldsymbol{u}$ e $\boldsymbol{v}$, com um ângulo θ entre eles: (a) $\boldsymbol{u}\times\boldsymbol{v}$ e (b) $\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{u}$. Observe que o vetor resultante $\boldsymbol{w}$ é perpendicular a $\boldsymbol{u}$ e $\boldsymbol{v}$, mas o sentido depende da ordem em que o produto é feito.

• **Uma breve ilustração**

O momento angular $\boldsymbol{l}$ é definido pelo produto vetorial da posição $\boldsymbol{r} = (x, y, z)$ com o momento linear $\boldsymbol{p} = (p_x, p_y, p_z)$:

$$\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p} = \begin{vmatrix} \boldsymbol{i} & \boldsymbol{j} & \boldsymbol{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} = (yp_z - zp_y)\boldsymbol{i} - (xp_z - zp_x)\boldsymbol{j} + (xp_y - yp_x)\boldsymbol{k}$$

Podemos selecionar a componente x como $l_x = yp_z - zp_y$, e as demais componentes de forma semelhante. •

RM5.3 Diferenciação

A derivada $\mathrm{d}\boldsymbol{v}/\mathrm{d}t$, em que os componentes v_x, v_y, e v_z são eles mesmos funções de t, é

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{v}}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{\mathrm{d}v_x}{\mathrm{d}t}\right)\boldsymbol{i} + \left(\frac{\mathrm{d}v_y}{\mathrm{d}t}\right)\boldsymbol{j} + \left(\frac{\mathrm{d}v_z}{\mathrm{d}t}\right)\boldsymbol{k} \qquad \text{(RM5.8)}$$

As derivadas dos produtos escalar e vetorial são obtidas utilizando-se as regras de derivação de um produto:

$$\frac{\mathrm{d}(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{v})}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{u}\cdot\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{v}}{\mathrm{d}t} + \boldsymbol{v}\,\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{u}}{\mathrm{d}t} \qquad \text{(RM5.9a)}$$

$$\frac{\mathrm{d}(\boldsymbol{u}\times\boldsymbol{v})}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{u}\times\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{v}}{\mathrm{d}t} + \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{u}}{\mathrm{d}t}\times\boldsymbol{v} \qquad \text{(RM5.9b)}$$

No segundo caso, observe a importância de manter a ordem dos vetores.

O **gradiente** de uma função $f(x,y,z)$, simbolizado grad f ou ∇f, é

$$\nabla f = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)\boldsymbol{i} + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)\boldsymbol{j} + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)\boldsymbol{k} \qquad \text{Gradiente} \qquad \text{(RM5.10)}$$

onde as derivadas parciais foram mencionadas na *Revisão de matemática 2*. Observe que o gradiente de uma função escalar é um vetor. Podemos tratar ∇ como um operador vetorial (no sentido de que ele opera numa função e resulta num vetor), e escrever

$$\nabla = \boldsymbol{i}\frac{\partial}{\partial x} + \boldsymbol{j}\frac{\partial}{\partial y} + \boldsymbol{k}\frac{\partial}{\partial z} \qquad \text{(RM5.11)}$$

O produto escalar de ∇ e ∇f, usando as Eqs. RM5.10 e RM5.11, é

$$\nabla\cdot\nabla f = \left\{\boldsymbol{i}\frac{\partial}{\partial x} + \boldsymbol{j}\frac{\partial}{\partial y} + \boldsymbol{k}\frac{\partial}{\partial z}\right\}\cdot\left\{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)\boldsymbol{i} + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)\boldsymbol{j} + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)\boldsymbol{k}\right\}$$

$$= \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right) + \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right) + \left(\frac{\partial^2 f}{\partial z^2}\right) \qquad \text{(RM5.12)}$$

$\nabla\cdot\nabla f$ geralmente é representado por $\nabla^2 f$ e lê-se "nabla ao quadrado f". Sua forma em coordenadas polares é dada na Tabela 7.1.

10 Estrutura molecular

Os conceitos desenvolvidos no Capítulo 9, especialmente os de orbitais, podem ser generalizados para a descrição da estrutura eletrônica das moléculas. Há duas teorias quânticas principais para a estrutura eletrônica molecular. Na teoria da ligação de valência, o ponto de partida é o conceito de par de elétrons compartilhados. Veremos como determinar a função de onda deste par e como podemos generalizá-la para explicar as estruturas de muitas moléculas. A teoria introduz os conceitos de ligações σ e de ligações π, de promoção e de hibridização de orbitais, bastante usados na química. Na teoria do orbital molecular (da qual trata a maior parte do capítulo), generaliza-se o conceito de orbital atômico para o de orbital molecular, que é uma função de onda pertinente a todos os átomos de uma molécula.

Neste capítulo, consideramos a origem das forças, número e arranjos tridimensionais das ligações químicas entre os átomos. Como veremos, qualquer ligação química pode ser considerada como um balanço entre a atração de cargas opostas, a repulsão de cargas semelhantes e o efeito da variação da energia cinética quando os elétrons são localizados em várias regiões devido à formação das ligações.

A descrição da ligação química através da mecânica quântica tornou-se altamente desenvolvida pelo uso de computadores, de forma que hoje podemos analisar a estrutura de moléculas de praticamente qualquer complexidade. Vamos nos concentrar na descrição, pela mecânica quântica, da **ligação covalente**, que foi identificada por G.N. Lewis (em 1916, antes do completo estabelecimento da mecânica quântica) como um par de elétrons compartilhado entre dois átomos vizinhos e representada por A–B. Veremos, entretanto, que o outro tipo principal de ligação química, a **ligação iônica**, na qual a coesão surge da atração coulombiana entre íons de carga oposta, também é considerada como um caso limite de uma ligação covalente entre átomos diferentes.

Existem duas aproximações principais para o cálculo da estrutura das moléculas: a **teoria da ligação de valência** (teoria VB) e a **teoria do orbital molecular** (teoria OM). Quase todos os trabalhos computacionais modernos fazem uso da teoria OM, e nós nos concentramos nesta teoria neste capítulo. Entretanto, a teoria da ligação de valência deixou sua marca na linguagem da química, e ela é importante para que se conheça o significado dos termos que os químicos usam diariamente. Assim, nossa apresentação é organizada da seguinte maneira: Primeiro, partimos dos conceitos comuns em todos os níveis de descrição. Então, apresentamos a teoria VB, que nos dá uma compreensão qualitativa simples da formação da ligação. A seguir, apresentamos as ideias básicas da teoria OM. Finalmente, vemos como técnicas computacionais estão presentes em todas as discussões atuais da estrutura das moléculas, inclusive na predição da reatividade química.

A aproximação de Born-Oppenheimer

Pontos fundamentais Os núcleos de um átomo são considerados fixos em posições definidas e a equação de Schrödinger é resolvida somente para a função de onda dos elétrons.

Todas as teorias da estrutura molecular principiam com uma simplificação inicial. A equação de Schrödinger pode ser resolvida exatamente para o átomo de hidrogênio, mas não há uma solução exata para nenhuma molécula, pois a molécula mais simples tem três partículas (dois núcleos e um elétron). Por isso, adota-se a **aproximação de Born-Oppenheimer**, na qual se admite que os núcleos, sendo muito mais pesados do que um elétron, têm movimentos relativamente lentos e podem ser considerados como estacionários, enquanto os elétrons se movem no campo dos núcleos. Podemos

então imaginar que os núcleos estejam fixos em posições arbitrárias e resolver a equação de Schrödinger para ter as funções de onda somente dos elétrons.

Esta aproximação é bastante boa para as moléculas no estado fundamental. Os cálculos sugerem que os núcleos da molécula de H_2 se deslocam de apenas 1 pm, enquanto os elétrons cobrem distâncias de 1000 pm. Assim, o erro da hipótese de os núcleos serem estacionários é pequeno. Encontram-se exceções à validade da aproximação de Born-Oppenheimer para certos estados excitados de moléculas poliatômicas e para os estados fundamentais de cátions. Estes dois casos são importantes na espectroscopia de fotoelétrons (Seção 10.4) e na espectrometria de massa.

A aproximação de Born-Oppenheimer permite que se fixe uma determinada separação entre os núcleos em uma molécula diatômica e que, então, se resolva a equação de Schrödinger para os elétrons correspondentes a esta separação nuclear. Depois, escolhe-se outra separação e repete-se o cálculo, e assim por diante. Desta forma, pode-se explorar como a energia da molécula varia com o comprimento da ligação e obter-se uma **curva de energia potencial molecular** (Fig. 10.1). Ela é chamada de curva de energia *potencial* porque a energia cinética dos núcleos estacionários é nula. Uma vez que esta curva tenha sido calculada ou determinada experimentalmente (com as técnicas espectroscópicas que descreveremos nos Capítulos 11 e 12), podemos determinar o **comprimento da ligação no equilíbrio**, R_e, a separação internuclear no mínimo da curva, e a **energia de dissociação da ligação**, D_0, que está intimamente relacionada à profundidade do mínimo da curva, D_e, em relação à energia dos átomos estacionários infinitamente distantes uns dos outros. Quando mais de um parâmetro de uma molécula poliatômica é alterado, tal como seus vários comprimentos e ângulos de ligação, obtém-se uma *superfície* de energia potencial; a forma de equilíbrio global da molécula corresponde ao mínimo global da superfície.

Energia
Separação internuclear, R
R_e
0
$-D_e$

Fig. 10.1 Curva da energia potencial de uma molécula. O comprimento de equilíbrio da ligação R_e corresponde ao mínimo de energia.

Um breve comentário

A energia de dissociação é diferente da profundidade do poço de potencial e a diferença é a energia de vibração do ponto zero dos átomos ligados: $D_0 = D_e - \frac{1}{2}h\nu$, em que ν é a frequência de vibração da ligação (Seção 12.8).

Teoria da ligação de valência

A teoria da ligação de valência foi a primeira teoria baseada na mecânica quântica desenvolvida para a ligação química. A linguagem que ela introduz, envolvendo conceitos como emparelhamento de spins, ligações σ e π, e hibridização, é amplamente utilizada na química, especialmente na descrição das propriedades e das reações dos compostos orgânicos. A seguir, apresentamos de forma resumida os tópicos essenciais da teoria VB que são familiares dos cursos introdutórios de química e que formam a base para o desenvolvimento da teoria OM.

10.1 Moléculas diatômicas homonucleares

Pontos fundamentais Na teoria VB, uma ligação é formada quando um elétron em um orbital atômico de um átomo emparelha seu spin com o de outro elétron em um orbital atômico de outro átomo.

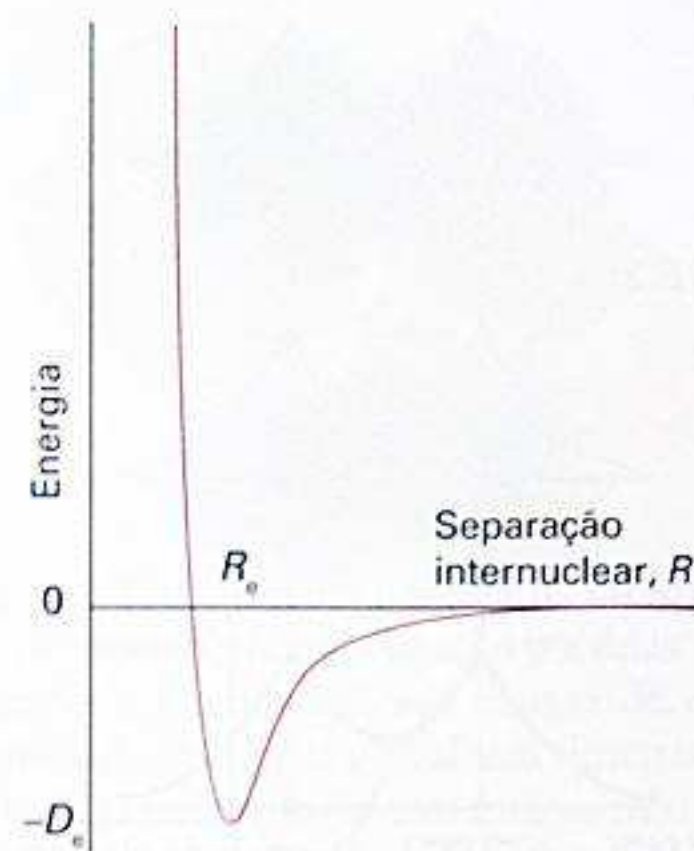
Começamos nossa discussão sobre a teoria VB considerando a ligação química mais simples possível, a ligação no hidrogênio molecular, H_2. A função de onda espacial de um elétron em cada um dos dois átomos de H bastante separados um do outro é

$$\psi = \chi_{H1s_A}(r_1)\chi_{H1s_B}(r_2) \qquad (10.1)$$

no caso de o elétron 1 estar no átomo A e o elétron 2 no átomo B; neste capítulo utilizaremos χ para representar os orbitais atômicos. Para simplificar, escreveremos esta função de onda como $\psi = A(1)B(2)$. Quando os átomos estão próximos um do outro, não é possível saber se o elétron 1 está ligado a A ou se é o elétron 2 que está ligado. Portanto, uma descrição igualmente válida seria $\psi = A(2)B(1)$, com o elétron 2 em A e o 1 em B. Quando duas situações são igualmente prováveis, a abordagem quântica descreve o estado do sistema como uma superposição das funções de onda de cada uma das situações (Seção 7.5e). Assim, uma descrição mais exata da função de onda da molécula, em vez das funções de onda individuais, é uma das combinações lineares (não normalizadas) $\psi = A(1)B(2) \pm A(2)B(1)$. A combinação com energia mais baixa é a que corresponde ao sinal +, de modo que a função de onda da ligação de valência da molécula de H_2 é

$$\psi = A(1)B(2) + A(2)B(1) \qquad (10.2)$$

Uma função de onda VB (Ligação de Valência)

A razão de esta combinação linear ter mais baixa energia do que os átomos separados ou do que a combinação linear com sinal negativo se deve à interferência construtiva entre

as ondas representadas pelos termos $A(1)B(2)$ e $A(2)B(1)$, havendo, assim, um aumento da densidade eletrônica na região internuclear (Fig. 10.2).

A distribuição eletrônica descrita pela função de onda da Eq. 10.2 é chamada de uma **ligação σ**. Ela tem simetria cilíndrica em torno do eixo internuclear, e essa denominação é porque ela se parece com um par de elétrons num orbital s (σ é a letra grega equivalente a s), quando é observada na direção desse eixo.

Uma imagem química de uma ligação covalente é aquela em que os spins dos dois elétrons se emparelham quando os orbitais atômicos se superpõem. A origem do papel do spin, como mostrado na *Justificativa* a seguir, é que a função de onda dada na Eq. 10.2 pode ser formada somente por um par de elétrons com spins opostos. O emparelhamento dos spins não é um fim em si mesmo; ele é um meio de obter uma função de onda (e a distribuição de probabilidade associada) que corresponde a uma baixa energia.

Fig. 10.2 É muito difícil representar as funções de onda da ligação de valência, pois elas se referem aos dois elétrons simultaneamente. Entretanto, esta figura é uma tentativa. A ilustração de cima representa a função $A(1)B(2)$, a do meio a função $A(2)B(1)$. Quando as duas contribuições se superpõem, há interferência entre uma e outra e a densidade eletrônica (dos dois elétrons) é reforçada na região internuclear.

Justificativa 10.1 *Emparelhamento de elétrons na teoria VB*

O princípio de Pauli exige que a função de onda de dois elétrons troque de sinal quando os símbolos dos elétrons são permutados (veja a Seção 9.4b). A função de onda VB completa para dois elétrons é

$$\psi(1,2) = \{A(1)B(2) + A(2)B(1)\}\sigma(1,2)$$

na qual σ representa a componente do spin na função de onda. Quando se permutam os símbolos 1 e 2 dos elétrons, esta função de onda fica

$$\psi(2,1) = \{A(2)B(1) + A(1)B(2)\}\sigma(2,1) = \{A(1)B(2) + A(2)B(1)\}\sigma(2,1)$$

O princípio de Pauli exige que $\psi(2,1) = -\psi(1,2)$, o que só pode ocorrer se $\sigma(2,1) = -\sigma(1,2)$. A combinação de dois spins que têm esta propriedade é

$$\sigma_{-}(1,2) = (1/2^{1/2})\{\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\}$$

que corresponde ao emparelhamento dos spins dos elétrons (Seção 9.8). Portanto, concluímos que o estado de energia mais baixa (e, portanto, o de formação de uma ligação química) é aquele em que os spins dos elétrons estão emparelhados.

A descrição VB do H_2 pode ser aplicada a outras moléculas diatômicas homonucleares. Para o N_2, por exemplo, imaginamos a configuração eletrônica de valência de cada átomo, que é dada por $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. É uma convenção geral tomar o eixo dos z como o eixo internuclear, de modo que podemos imaginar cada átomo como tendo um orbital $2p_z$ que aponta para um orbital $2p_z$ do outro átomo (Fig. 10.3), com os orbitais $2p_x$ e $2p_y$ perpendiculares ao eixo. Forma-se uma ligação σ pelo emparelhamento dos dois elétrons nos orbitais $2p_z$. A função de onda espacial é dada pela Eq. 10.2, mas agora A e B representam os dois orbitais $2p_z$.

Os orbitais N2p restantes não se combinam para dar uma ligação σ, pois não têm simetria cilíndrica em relação ao eixo internuclear. Porém, os elétrons nestes orbitais se combinam para formar duas ligações π. Uma **ligação π** se forma pelo emparelhamento de elétrons em dois orbitais p que se aproximam lateralmente um do outro (Fig. 10.4). Este nome é dado porque, observada ao longo do eixo internuclear, a ligação π assemelha-se a um par de elétrons num orbital p (e π é a letra grega equivalente a p).

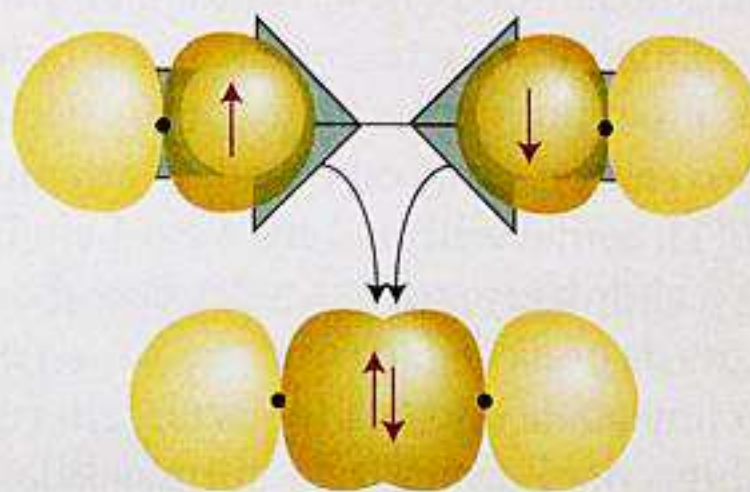



Fig. 10.3 Sobreposição de orbitais e emparelhamento de spins de elétrons em dois orbitais p colineares resultando na formação de uma ligação σ.

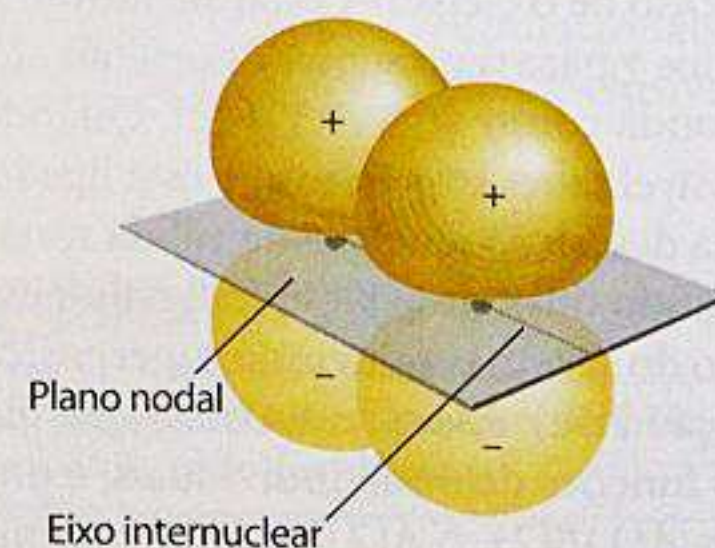



Fig. 10.4 Forma-se uma ligação π quando há sobreposição de orbitais e emparelhamento de spins entre elétrons em orbitais p com seus eixos perpendiculares ao eixo internuclear. A ligação tem dois lobos de densidade eletrônica separados por um plano nodal.

Existem duas ligações π no N_2, uma formada pelo emparelhamento de spins em dois orbitais $2p_x$ vizinhos e a outra pelo emparelhamento de spins em dois orbitais $2p_y$ vizinhos. O padrão global de ligação no N_2 é, portanto, uma ligação σ mais duas ligações π (Fig. 10.5), o que é consistente com a estrutura de Lewis do nitrogênio, :N≡N:.

Fig. 10.5 Estrutura das ligações na molécula de nitrogênio. Há uma ligação σ e duas ligações π. Como explicado mais tarde, a densidade eletrônica global tem simetria cilíndrica em torno do eixo internuclear.

10.2 Moléculas poliatômicas

Ponto fundamental Para explicar as formas das moléculas poliatômicas, a teoria VB introduziu os conceitos de promoção e hibridização.

Cada ligação σ em uma molécula poliatômica é formada pelo emparelhamento dos spins dos elétrons em quaisquer orbitais atômicos que tenham simetria cilíndrica em torno do eixo internuclear relevante. Da mesma forma, as ligações π se formam pelo emparelhamento de elétrons que ocupam os orbitais atômicos com simetria apropriada.

A descrição VB de H_2O esclarece o procedimento. A configuração eletrônica de valência do átomo de O é $2s^22p_x^22p_y^12p_z^1$. Os dois elétrons não emparelhados nos orbitais O2p podem, cada um deles, se emparelhar com um elétron no orbital H1s, e cada combinação forma uma ligação σ (cada ligação tem simetria cilíndrica em torno do respectivo eixo O–H). Como os orbitais $2p_y$ e $2p_z$ estão a 90° um do outro, as duas ligações também estão a 90° uma da outra (Fig. 10.6). Podemos então dizer que H_2O deve ser uma molécula angular, o que realmente é. A teoria prevê, no entanto, um ângulo de 90° entre as ligações, mas o ângulo real é de 104,5°.

Exercício proposto 10.1 Use a teoria VB para sugerir a forma da molécula de amônia, NH_3.

[Piramidal triangular, com o ângulo HNH igual a 90°; o experimental é 107°]

Fig. 10.6 Primeira aproximação do modelo da ligação de valência na molécula de H_2O. Cada ligação σ provém da sobreposição de um orbital H1s com um orbital O2p. O modelo sugere que o ângulo entre as ligações deveria ser de 90°, o que é bastante diferente do valor experimental.

Outra deficiência da teoria VB é a sua incapacidade de explicar a tetravalência do carbono (isto é, a capacidade do átomo de carbono em formar quatro ligações). A configuração do estado fundamental do C é $2s^22p_x^12p_y^1$, que sugere a possibilidade da formação de duas ligações, não de quatro. Esta deficiência pode ser superada graças à **promoção**, isto é, a excitação de um elétron para um orbital de maior energia. No carbono, por exemplo, a promoção de um elétron 2s para um orbital 2p pode ser imaginada como se houvesse a formação da configuração $2s^12p_x^12p_y^1p_z^1$, com quatro elétrons não emparelhados em orbitais separados. Estes elétrons podem se emparelhar com quatro outros elétrons em orbitais proporcionados por quatro outros átomos (por exemplo, os quatro orbitais H1s se a molécula é CH_4) e assim formar quatro ligações σ. Embora a promoção do elétron necessite de energia, este consumo é mais do que recuperado pela capacidade do átomo em formar quatro ligações no lugar das duas que formaria sem a promoção. A promoção, e a formação de quatro ligações, é uma característica do átomo de carbono, porque a energia de promoção é muito pequena. O elétron promovido abandona um orbital 2s duplamente ocupado e entra num orbital 2p vazio, o que diminui significativamente a repulsão entre os elétrons no orbital 2s anteriormente ocupado. Entretanto, devemos lembrar que a promoção não é um processo "real", que ocorre com a excitação do átomo e formação de ligações; é uma abstração que contribui para explicar a variação global de energia que ocorre quando as ligações se formam.

A descrição das ligações no CH_4 (e em outros alcanos) ainda está incompleta, pois parece envolver a presença de três ligações σ de um tipo (formadas pelos orbitais H1s e C2p) e uma quarta ligação σ de caráter diferente (formada pelos orbitais H1s e C2s). Este problema é resolvido imaginando-se que a distribuição da densidade eletrônica no átomo com o elétron promovido é equivalente a uma distribuição de densidades na qual cada elétron ocupa um **orbital híbrido** formado pela interferência entre os orbitais C2s e C2p do mesmo átomo. A origem da hibridização pode ser apreciada imaginando-se os quatro orbitais atômicos como ondas que interferem destrutiva e construtivamente em diferentes regiões e que propiciam a formação de quatro novas formas no espaço.

Como é mostrado na *Justificativa* a seguir, as combinações lineares que levam aos quatro orbitais híbridos equivalentes são

$$h_1 = s + p_x + p_y + p_z \qquad h_2 = s - p_x - p_y + p_z$$
$$h_3 = s - p_x + p_y - p_z \qquad h_4 = s + p_x - p_y - p_z \qquad \text{Orbitais híbridos sp}^3 \qquad (10.3)$$

Em virtude da interferência entre os orbitais componentes, cada orbital híbrido tem um grande lobo que aponta na direção do vértice de um tetraedro regular (Fig. 10.7).

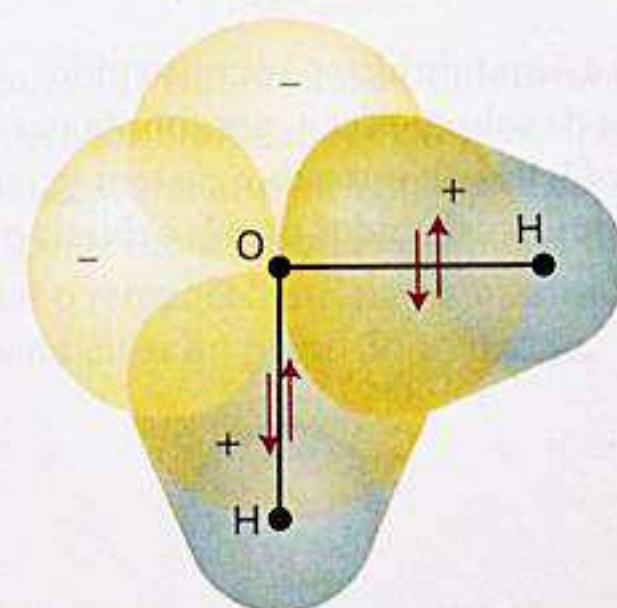



Fig. 10.7 Orbital híbrido sp^3 formado pela sobreposição de orbitais s e p de um mesmo átomo. Há quatro híbridos deste tipo e cada qual se orienta segundo os eixos de um tetraedro regular. A densidade eletrônica global é esferossimétrica.

O ângulo entre os orbitais híbridos é o ângulo do tetraedro, arccos(−1/3) = 109,47°. Como cada híbrido é formado por um orbital s e outros três orbitais p, ele é chamado de um **orbital híbrido sp³**.

Justificativa 10.2 *Determinação da forma dos híbridos tetraédricos*

Começamos supondo que cada orbital híbrido possa ser escrito na forma $h = as + b_x\mathrm{p}_x + b_y\mathrm{p}_y + b_z\mathrm{p}_z$. O híbrido h_1, que aponta para o vértice (1,1,1) de um cubo (Fig. 10.8), deve ter iguais contribuições de todos os três orbitais p; assim, os três coeficientes b são iguais e podemos escrever $h_1 = as + b_x(\mathrm{p}_x + \mathrm{p}_y + \mathrm{p}_z)$. Os outros três híbridos têm a mesma composição (eles são equivalentes, salvo suas direções no espaço), mas são ortogonais a h_1. Esta ortogonalidade é obtida escolhendo-se diferentes sinais para os orbitais p, mas com a mesma composição global. Por exemplo, podemos escolher $h_2 = as + b(-\mathrm{p}_x - \mathrm{p}_y + \mathrm{p}_z)$, através do qual a condição de ortogonalidade é

$$\int h_1h_2\mathrm{d}\tau = \int (as + b(\mathrm{p}_x + \mathrm{p}_y + \mathrm{p}_z))(as + b(-\mathrm{p}_x - \mathrm{p}_y + \mathrm{p}_z))\mathrm{d}\tau$$

$$= a^2\overbrace{\int s^2\mathrm{d}\tau}^{1} - b^2\overbrace{\int \mathrm{p}_x^2\mathrm{d}\tau}^{1} - b^2\overbrace{\int \mathrm{p}_y^2\mathrm{d}\tau}^{1} + b^2\overbrace{\int \mathrm{p}_z^2\mathrm{d}\tau}^{1} - ab\overbrace{\int s\mathrm{p}_x\mathrm{d}\tau}^{0} - \cdots - b^2\overbrace{\int p_xp_y\mathrm{d}\tau}^{0} + \cdots$$

$$= a^2 - b^2 - b^2 + b^2 = a^2 - b^2 = 0$$

Concluímos que a solução é $a = b$ (a solução alternativa $a = -b$ corresponde simplesmente a escolher fases absolutas diferentes para os orbitais p) e os dois orbitais híbridos são o h_1 e o h_2 na Eq. 10.3. Um argumento semelhante, mas com $h_3 = as + b(-\mathrm{p}_x + \mathrm{p}_y - \mathrm{p}_z)$ ou $h_4 = as + b(\mathrm{p}_x - \mathrm{p}_y - \mathrm{p}_z)$, leva aos outros dois híbridos na Eq. 10.3.

Fig. 10.8 Um híbrido sp³ é construído através da sobreposição que aponta para o vértice (1,1,1) de um cubo: ele tem iguais contribuições de todos os três orbitais p.

É fácil ver agora como a descrição da teoria da ligação de valência da molécula de CH_4 leva a uma molécula tetraédrica com quatro ligações C–H equivalentes. Cada orbital híbrido do átomo de carbono promovido tem um único elétron não emparelhado. O elétron do orbital H1s pode se emparelhar com cada um deles, propiciando a formação de uma ligação σ orientada na direção dos eixos do tetraedro. Por exemplo, a função de onda (não normalizada) da ligação formada pelo orbital híbrido h_1 e o orbital $1s_A$ (com função de onda que simbolizaremos por A) é

$$\psi = h_1(1)A(2) + h_1(2)A(1) \tag{10.4}$$

Assim como no H_2, para termos esta função de onda os elétrons devem estar emparelhados. Como cada orbital híbrido sp³ tem a mesma composição, todas as quatro ligações σ são idênticas, a menos da orientação no espaço (Fig. 10.9).

Um orbital híbrido tem amplitude significativa na região internuclear, que provém da interferência construtiva entre o orbital s e os lobos positivos dos orbitais p (Fig. 10.10). Então, graças a esta amplitude maior na região internuclear, a força da ligação é maior do

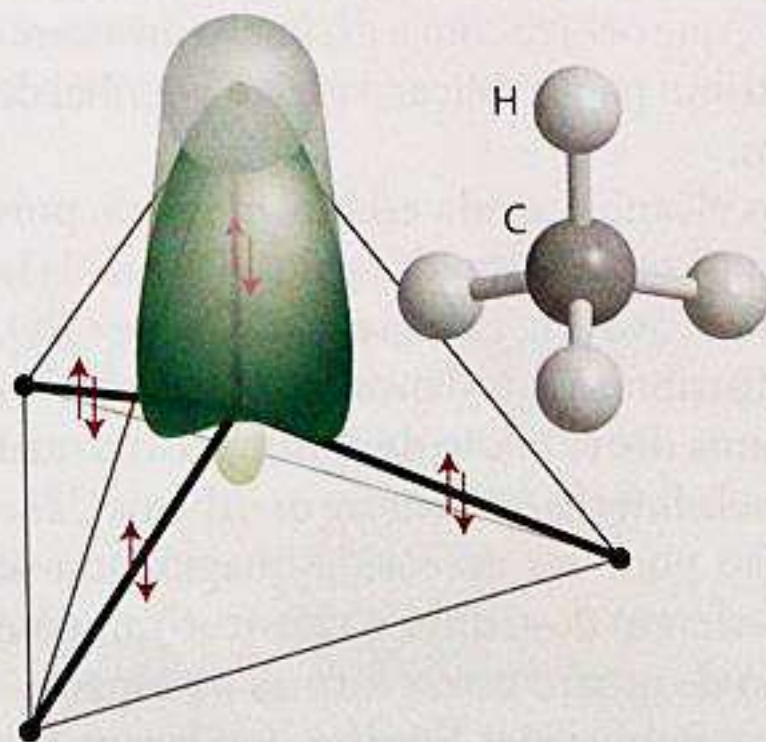



Fig. 10.9 Cada orbital híbrido sp³ forma uma ligação σ sobrepondo-se a um orbital H1s localizado no vértice do tetraedro. Este modelo explica a equivalência das quatro ligações no CH_4.

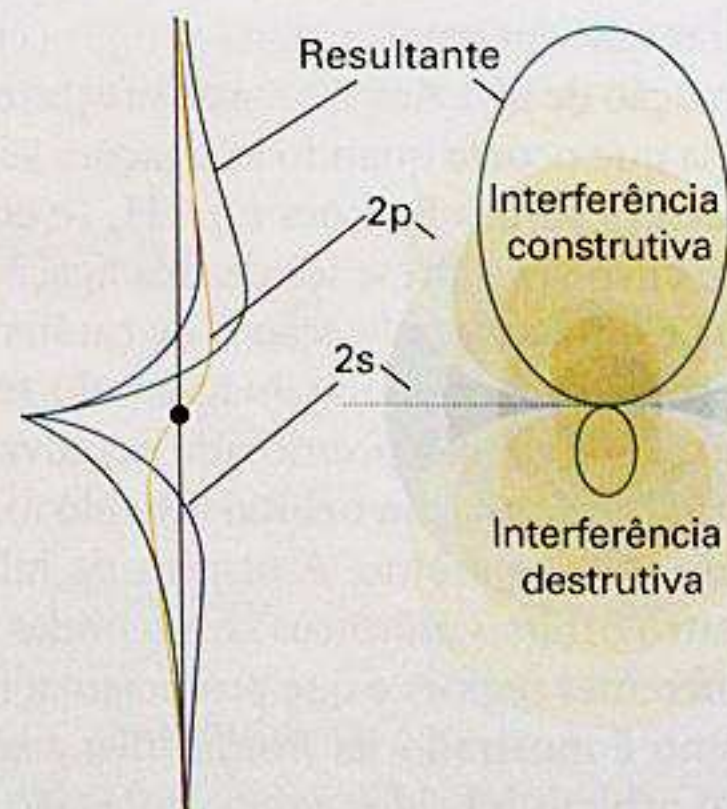



Fig. 10.10 Representação mais detalhada da formação de um híbrido sp³ pela interferência entre funções de onda centralizadas em um mesmo núcleo atômico. (Para simplificar a representação, ignoramos o nó radial do orbital 2s.)

que a de uma ligação com os orbitais s ou p isolados. É este aumento da força da ligação um dos fatores que proporcionam a restituição da energia da promoção.

A hibridização também pode ser usada para descrever a estrutura da molécula do eteno, $H_2C{=}CH_2$, e a rigidez da dupla ligação frente à torção. Uma molécula de eteno é plana, com os ângulos HCH e HCC quase iguais a 120°. Para reproduzir a ligação σ, promovemos cada átomo de C à configuração $2s^1 2p^3$. Entretanto, em lugar de usar os quatro orbitais para formar orbitais híbridos, formamos **orbitais híbridos sp²**:

$$h_1 = s + 2^{1/2}p_y$$
$$h_2 = s + (\tfrac{3}{2})^{1/2}p_x - (\tfrac{1}{2})^{1/2}p_y \qquad \text{Orbitais híbridos sp}^2 \qquad (10.5)$$
$$h_3 = s - (\tfrac{3}{2})^{1/2}p_x - (\tfrac{1}{2})^{1/2}p_y$$

Esses híbridos estão em um plano e apontam para os vértices de um triângulo equilátero (Fig. 10.11 e Problema 10.17). O terceiro orbital 2p ($2p_z$) não participa da hibridização; seu eixo é perpendicular ao plano em que estão os orbitais híbridos. Os sinais diferentes dos coeficientes asseguram que a interferência construtiva ocorre em regiões distintas do espaço, resultando nos padrões apresentados na ilustração. Os átomos de C hibridizados em sp² formam, cada um deles, três ligações σ pelo emparelhamento de spins, seja com o híbrido h_1 do outro átomo de C, seja com os orbitais H1s. O esqueleto de ligações σ é constituído por ligações σ C–H e C–C, a 120° uma das outras. Quando dois grupos CH_2 estiverem num mesmo plano, os dois elétrons nos orbitais p não hibridizados poderão formar uma ligação π (Fig. 10.12). A formação desta ligação firma o esqueleto numa configuração plana, pois a rotação de um grupo CH_2 em relação ao outro levaria ao enfraquecimento da ligação π (e, consequentemente, a um aumento da energia da molécula).

Uma descrição semelhante vale para o etino (acetileno), HC≡CH, uma molécula linear. Agora, os átomos de C estão **hibridizados em sp** e as ligações σ se formam com os orbitais atômicos híbridos da forma

$$h_1 = s + p_z \quad h_2 = s - p_z \qquad \text{Orbitais híbridos sp} \qquad (10.6)$$

Estes dois orbitais híbridos ficam ao longo do eixo internuclear. Os elétrons em cada um deles se emparelham com um elétron no orbital híbrido correspondente no outro átomo de C, ou com um elétron em um dos orbitais H1s. Os elétrons nos dois orbitais p remanescentes de cada átomo, perpendiculares ao eixo molecular, emparelham-se formando duas ligações π, em planos perpendiculares (Fig. 10.13).

Exercício proposto 10.2 Nem sempre os orbitais híbridos formam ligações. Eles podem também conter pares isolados de elétrons. Use a teoria da ligação de valência para sugerir possíveis formas para a molécula de peróxido de hidrogênio, H_2O_2.

[Prevê-se que cada ângulo de ligação H–O–O vale aproximadamente 109° (experimental: 94,8°); a rotação em torno da ligação O–O é possível; logo, a molécula tem uma conformação móvel]

Outras formas de hibridização, particularmente envolvendo orbitais d, são invocadas para explicar outras geometrias moleculares (Tabela 10.1). A hibridização de *N* orbitais atômicos leva sempre à formação de *N* orbitais híbridos, os quais tanto podem formar ligações ou podem conter pares isolados de elétrons. Por exemplo, a hibridização em sp³d²

120°

(a)

(b)

Fig. 10.11 (a) Um orbital s e dois orbitais p podem ser hibridizados e formar três orbitais equivalentes orientados segundo os eixos de um triângulo equilátero. (b) O orbital p remanescente, não hibridizado, é perpendicular ao plano do triângulo.

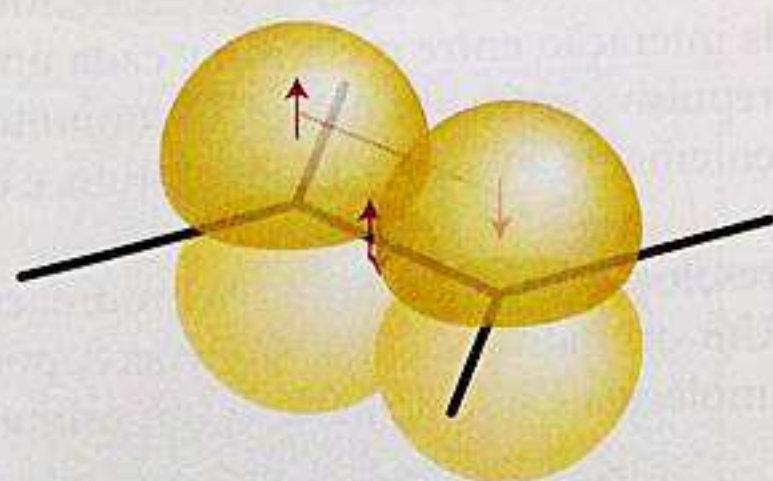



Fig. 10.12 Representação da estrutura de uma ligação dupla no eteno; somente a ligação π é mostrada explicitamente.

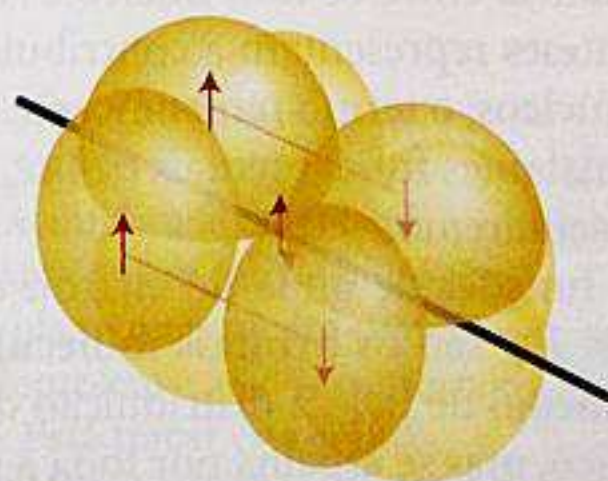



Fig. 10.13 Representação da estrutura de uma ligação tripla no etino. Somente as ligações π são mostradas explicitamente. A densidade eletrônica global tem simetria cilíndrica em torno do eixo da molécula.

Tabela 10.1* Algumas formas de hibridização

Número de coordenação	Geometria da molécula	Composição
2	Linear	sp, pd, sd
	Angular	sd
3	Plana triangular	sp^2, p^2d
	Plana assimétrica	spd
	Piramidal triangular	pd^2
4	Tetraédrica (regular)	sp^3, sd^3
	Tetraédrica irregular	spd^2, p^3d, dp^3
	Plana quadrada	p^2d^2, sp^2d
5	Bipiramidal triangular	sp^3d, spd^3
	Piramidal tetragonal	sp^2d^2, sd^4, pd^4, p^3d^2
	Plana pentagonal	p^2d^3
6	Octaédrica	sp^3d^2
	Prismática triangular	spd^4, pd^5
	Antiprismática triangular	p^3d^3

*Fonte: H. Eyring, J. Walter e G.E. Kimball, *Quantum chemistry*, Wiley (1944).

leva a seis orbitais híbridos equivalentes orientados ao longo dos eixos de um octaedro regular. Esta forma de hibridização octaédrica é invocada, por exemplo, para explicar a estrutura de moléculas octaédricas, como a do SF_6.

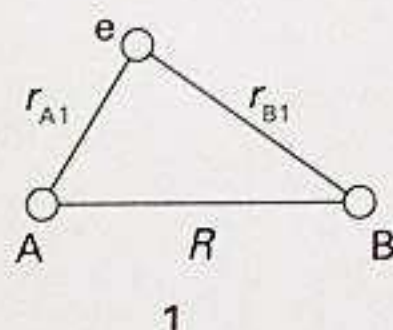
Teoria do orbital molecular

Na teoria OM admite-se que os elétrons não pertencem a determinadas ligações, mas devem ser tratados como pertencentes à totalidade da molécula. Esta teoria foi mais bem desenvolvida do que a teoria VB, e proporciona os conceitos amplamente usados nas discussões modernas sobre as ligações. Para introduzi-la, vamos proceder como no Capítulo 9, no qual começamos pelo átomo de H, com um só elétron, e depois passamos para a discussão dos átomos polieletrônicos. Neste capítulo vamos analisar, inicialmente, a espécie molecular mais simples de todas, o íon do hidrogênio molecular, H_2^+, para introduzir as características essenciais da ligação; depois aproveitaremos os resultados para investigar as estruturas de sistemas mais complicados.

10.3 O íon do hidrogênio molecular

Pontos fundamentais **(a) Um orbital molecular é construído como uma combinação linear de orbitais atômicos. (b) Um orbital ligante surge da sobreposição construtiva de orbitais atômicos vizinhos. (c) Um orbital antiligante surge da sobreposição destrutiva de orbitais atômicos vizinhos.**

O hamiltoniano do elétron único do H_2^+ é

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 + V \qquad V = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{R}\right) \tag{10.7}$$

no qual r_{A1} e r_{B1} são as distâncias entre o elétron e cada um dos núcleos A e B (**1**), e R é a distância entre os dois núcleos. Na expressão para V, os dois primeiros termos entre parênteses representam a contribuição atrativa da interação entre o elétron e cada um dos núcleos; o termo remanescente é a interação repulsiva entre os núcleos. O conjunto de constantes fundamentais $e^2/4\pi\varepsilon_0$ ocorre frequentemente ao longo deste capítulo, e o representaremos por j_0.

As funções de onda do elétron obtidas pela resolução da equação de Schrödinger $\hat{H}\psi = E\psi$ são os **orbitais moleculares** (OM). Um orbital molecular ψ fornece, por intermédio de $|\psi|^2$, a distribuição do elétron na molécula e é semelhante a um orbital atômico, mas se espalha por toda a molécula.

A equação de Schrödinger pode ser resolvida analiticamente para o H_2^+ (dentro da aproximação de Born-Oppenheimer), mas as funções de onda são muito complicadas. Além disso, as soluções não se generalizam para sistemas poliatômicos. Por isso, vamos adotar um procedimento mais simples que, embora aproximado, pode ser aplicado com facilidade a outras moléculas.

(a) Combinações lineares de orbitais atômicos

Se um elétron puder ser encontrado num orbital atômico do átomo A e também num outro orbital atômico de um átomo B, a função de onda geral é uma sobreposição dos dois orbitais atômicos:

$$\psi_{\pm} = N(A \pm B) \qquad \text{Combinação linear de orbitais atômicos} \qquad (10.8)$$

onde, no caso do H_2^+, A simboliza a função χ_{H1s_A}, B simboliza a função χ_{H1s_B} e N é um fator de normalização. O termo técnico para a sobreposição na Eq. 10.8 é uma **combinação linear de orbitais atômicos** (CLOA, sigla em inglês LCAO). Um orbital molecular aproximado formado pela combinação linear de orbitais atômicos é chamado de um **OM-CLOA**. Se um orbital molecular tem simetria cilíndrica em relação ao eixo internuclear, como o que estamos discutindo, temos um **orbital σ**, pois se parece com um orbital s quando observado ao longo do eixo; mais exatamente, assim como um orbital s, tem momento angular nulo em relação ao eixo internuclear.

Exemplo 10.1 *Normalização de um orbital molecular*

Normalize o orbital molecular ψ_+ da Eq. 10.8.

Método Precisamos encontrar o fator N tal que $\int \psi^* \psi \, d\tau = 1$. Para operar, substituímos a expressão da CLOA nesta integral e aproveitamos o fato de que cada orbital atômico está normalizado.

Resposta Entrando com a função de onda na integral, vem

$$\int \psi^* \psi \, d\tau = N^2 \left\{ \int A^2 d\tau + \int B^2 d\tau + 2\int AB \, d\tau \right\} = N^2(1 + 1 + 2S)$$

em que $S = \int AB \, d\tau$ e tem um valor que depende da separação nuclear (esta "integral de sobreposição" será muito importante adiante). Para a integral ser igual a 1, é necessário que

$$N = \frac{1}{\{2(1+S)\}^{1/2}}$$

No H_2^+, $S \approx 0{,}59$, logo $N = 0{,}56$.

Exercício proposto 10.3 Normalize o orbital ψ_- da Eq. 10.8.

[$N = 1/\{2(1-S)\}^{1/2}$, logo $N = 1{,}10$]

A Fig. 10.14 mostra as curvas de amplitude constante do orbital molecular ψ_+ da Eq. 10.8, e a Fig. 10.15 mostra a sua superfície de contorno. Gráficos como estes são facil-

(a)

(b)

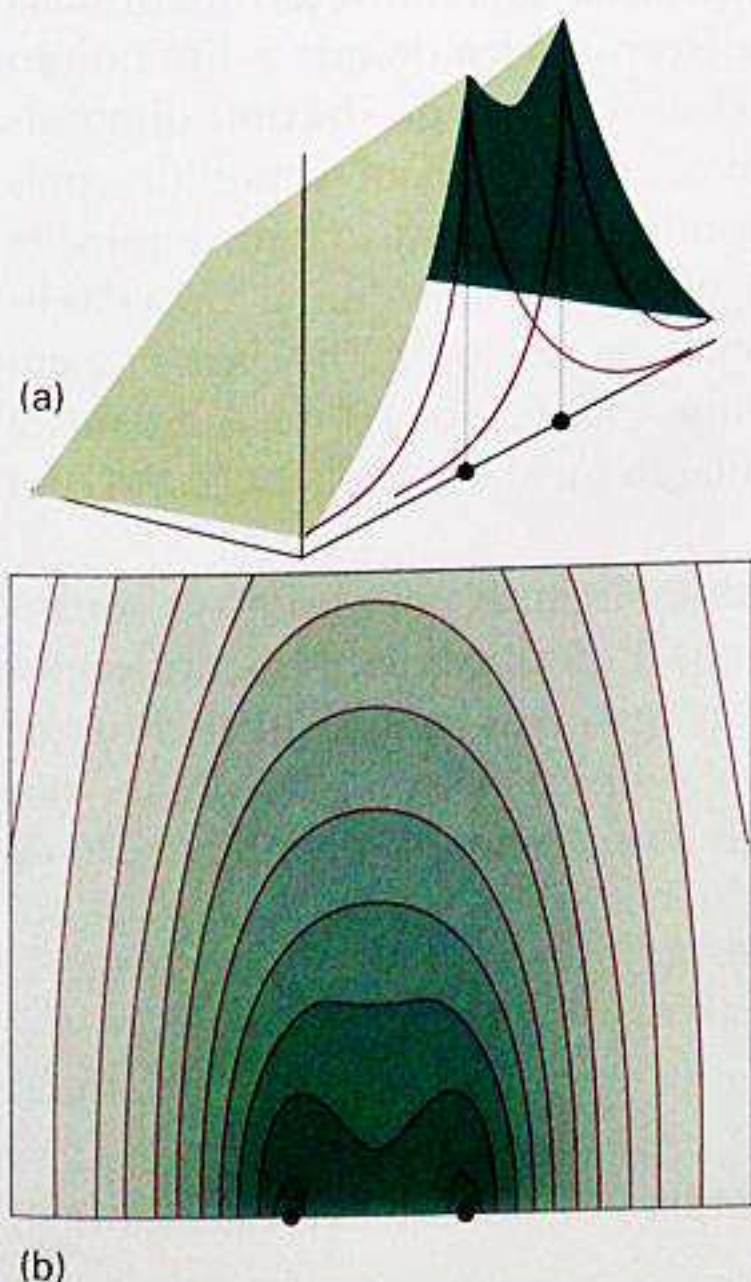



Fig. 10.14 (a) A amplitude do orbital molecular ligante de um íon de hidrogênio molecular no plano que contém os dois núcleos. (b) Representação dos contornos da amplitude. Para traçar este gráfico, consideramos $N^2 = 0{,}31$ (Exemplo 10.1).

InterAtividade Faça o gráfico do orbital 1σ para valores diferentes da distância internuclear. Aponte as características do orbital 1σ que conduzem ao efeito ligante.

Superfície de contorno

Núcleo

Vista pela extremidade

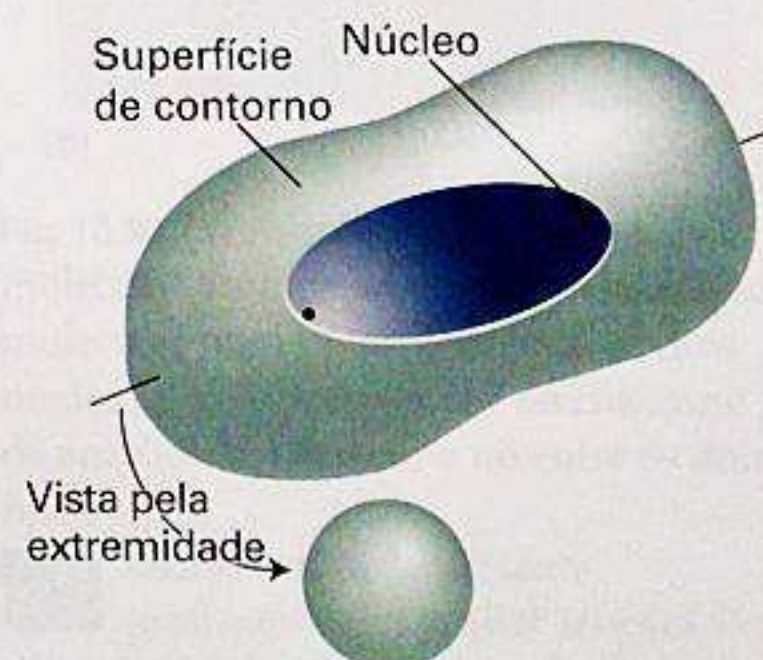
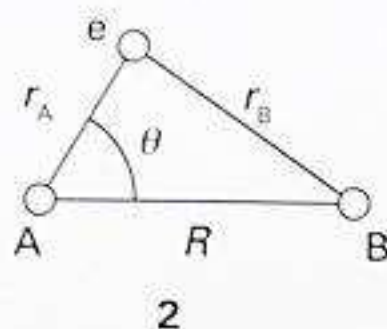



Fig. 10.15 Indicação geral da forma da superfície de contorno de um orbital σ.

mente obtidos com programas de computador comercialmente disponíveis. O cálculo é direto, pois tudo de que se precisa é entrar com a forma matemática dos dois orbitais atômicos e deixar o programa fazer o resto. No caso em questão, usamos

$$A = \frac{e^{-r_A/a_0}}{(\pi a_0^3)^{1/2}} \qquad B = \frac{e^{-r_B/a_0}}{(\pi a_0^3)^{1/2}} \tag{10.9}$$

e observamos que r_A e r_B não são independentes (**2**), mas relacionados por

$$r_B = \{r_A^2 + R^2 - 2r_A R \cos\theta\}^{1/2} \tag{10.10}$$

2

(b) Orbitais ligantes

De acordo com a interpretação de Born, a densidade de probabilidade do elétron no íon H_2^+ é proporcional ao quadrado do módulo da respectiva função de onda naquele ponto. A densidade de probabilidade correspondente à função de onda (real) ψ_+ da Eq. 10.8 é

$$\psi_+^2 = N^2(A^2 + B^2 + 2AB) \tag{10.11}$$

Esta densidade de probabilidade é representada graficamente na Fig. 10.16. Uma importante característica da densidade de probabilidade será ressaltada ao examinarmos a região internuclear, onde os dois orbitais atômicos têm amplitudes semelhantes. De acordo com a Eq. 10.11, a densidade de probabilidade total é proporcional à soma de três parcelas:

- A^2, a densidade de probabilidade de o elétron estar confinado no orbital atômico de A.
- B^2, a densidade de probabilidade de o elétron estar confinado no orbital atômico de B.
- $2AB$, uma contribuição extra à densidade de ambos os orbitais atômicos.

Fig. 10.16 Densidade eletrônica calculada pelo quadrado da função de onda da Fig. 11.14. Observe o acúmulo da densidade eletrônica na região internuclear.

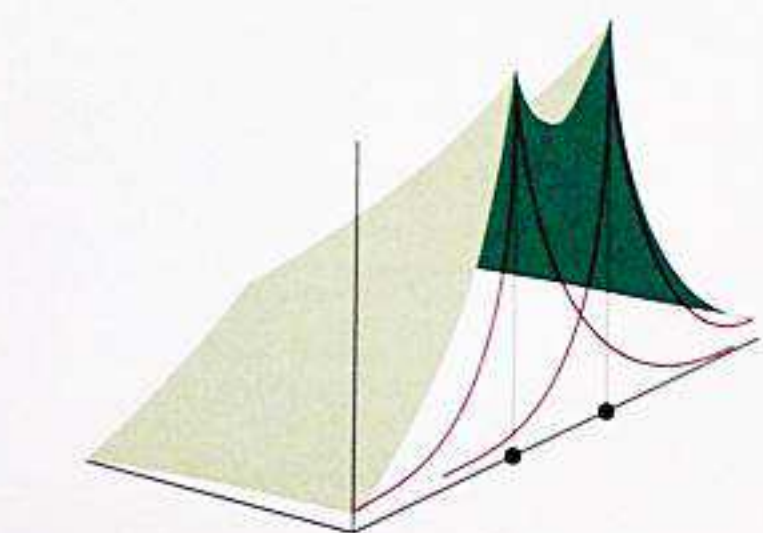
Esta última contribuição, a **densidade de sobreposição**, é decisiva, pois representa um aumento da probabilidade de encontrar o elétron na região internuclear. O aumento pode ser relacionado à interferência construtiva entre os dois orbitais atômicos: cada qual tem amplitude positiva na região internuclear, de modo que a amplitude total é maior do que a correspondente a um só orbital atômico.

Frequentemente faremos uso da observação de que *ligações se formam quando elétrons se acumulam em regiões onde os orbitais atômicos se sobrepõem e interferem construtivamente*. A explicação convencional é baseada na noção de que a acumulação da densidade eletrônica na região entre os núcleos coloca o elétron em uma posição em que ele interage fortemente com ambos os núcleos. Logo, a energia da molécula é mais baixa que a dos átomos separados, onde o elétron interage fortemente somente com um dos núcleos. Esta explicação convencional, no entanto, tem sido questionada, pois o deslocamento do elétron para longe de um núcleo, a fim de ficar na região internuclear, *eleva* a energia potencial do elétron. A explicação moderna (e ainda controvertida) não aparece no tratamento simples da CLOA que estamos fazendo aqui. Parece que, simultaneamente com o deslocamento do elétron para a região internuclear, há uma contração dos orbitais atômicos. Esta contração aumenta mais a atração elétron-núcleo do que a diminuição provocada pelo deslocamento para a região internuclear, de modo que há uma diminuição líquida da energia potencial. A energia cinética do elétron também se modifica, pois a curvatura da função de onda se altera, mas esta modificação é amplamente dominada pela variação da energia potencial. Na exposição seguinte vamos atribuir a força das ligações químicas à acumulação da densidade eletrônica na região internuclear. Fica em aberto a questão de saber se nas moléculas mais complicadas do que o H_2^+ a verdadeira fonte do abaixamento da energia é a própria acumulação ou algum efeito indireto com ela relacionado.

O orbital σ que descrevemos é um exemplo de **orbital ligante**, um orbital que, quando ocupado, contribui para a ligação dos dois átomos. Especificamente, identificamos este orbital pelo símbolo 1σ, pois é o orbital σ de energia mais baixa. Um elétron que ocupa um orbital σ é chamado de **elétron σ**, e, se é o único elétron presente na molécula (como no estado fundamental do H_2^+), então representamos a configuração da molécula como $1\sigma^1$.

A energia $E_{1\sigma}$ do orbital 1σ é (veja o Problema 10.18):

$$E_{1\sigma} = E_{H1s} + \frac{j_0}{R} - \frac{j + k}{1 + S} \tag{10.12}$$

em que E_{H1s} é a energia do orbital H1s, j_0/R é a energia potencial de repulsão entre os núcleos, e

$$S=\int AB\,\mathrm{d}\tau=\left\{1+\frac{R}{a_0}+\frac{1}{3}\left(\frac{R}{a_0}\right)^2\right\}\mathrm{e}^{-R/a_0} \tag{10.13a}$$

$$j=j_0\int\frac{A^2}{r_{\mathrm{B}}}\mathrm{d}\tau=\frac{j_0}{R}\left\{1-\left(1+\frac{R}{a_0}\right)\mathrm{e}^{-2R/a_0}\right\} \tag{10.13b}$$

$$k=j_0\int\frac{AB}{r_{\mathrm{B}}}\mathrm{d}\tau=\frac{j_0}{a_0}\left(1+\frac{R}{a_0}\right)\mathrm{e}^{-R/a_0} \tag{10.13c}$$

Podemos interpretar estas integrais da seguinte maneira:

- Todas as três integrais são positivas e tendem a zero para valores grandes da separação internuclear (S e k devido ao termo exponencial, e j devido ao termo $1/R$). A integral S é discutida com mais detalhes na Seção 10.14c.
- A integral j é uma medida da interação entre um núcleo e a densidade eletrônica centrada no outro núcleo.
- A integral k é uma medida da interação entre um núcleo e o excesso de probabilidade na região internuclear que surge devido à sobreposição.

A Fig. 10.17 é um gráfico de $E_{1\sigma}$ contra R em relação à energia dos átomos separados. A energia do orbital 1σ diminui quando a separação internuclear diminui a partir de grandes valores, pois a densidade eletrônica aumenta na região internuclear à medida que a interferência construtiva entre os orbitais atômicos fica mais intensa (Fig. 10.18). Porém, em pequenas separações, há muito pouco espaço entre os núcleos para ocorrer acúmulo significativo da densidade eletrônica. Além disso, a repulsão entre os núcleos (que é proporcional a $1/R$) torna-se grande. Por isso, a energia da molécula se eleva para distâncias curtas e há um mínimo na curva da energia potencial. Os cálculos para o H_2^+ dão para este mínimo R_e = 130 pm e D_e = 1,77 eV (171 kJ mol^{-1}). Os valores experimentais são, respectivamente, 106 pm e 2,6 eV. Assim, a descrição simples do OM-CLOA para a molécula, embora inexata, não é absurda.

Fig. 10.17 As curvas da energia potencial molecular, calculada e experimental, do íon do hidrogênio molecular, mostrando a variação da energia da molécula quando o comprimento da ligação varia. A notação alternativa g,u é introduzida na Seção 11.3c.

(c) Orbitais antiligantes

A combinação linear ψ_- na Eq. 10.8 corresponde a uma energia mais elevada do que a de ψ_+. Como ela também é um orbital σ, recebe a identificação 2σ. Este orbital tem um plano nodal internuclear no ponto em que A e B se cancelam exatamente (Fig. 10.19 e Fig. 10.20). A densidade de probabilidade é

$$\psi_-^2=N^2(A^2+B^2-2AB) \tag{10.14}$$

Há uma diminuição da densidade de probabilidade entre os dois núcleos em virtude da parcela $-2AB$ (Fig. 10.21). Fisicamente esta diminuição corresponde à interferência destrutiva dos dois orbitais atômicos que se sobrepõem. O orbital 2σ é um exemplo de

Fig. 10.18 Representação da interferência construtiva que ocorre quando dois orbitais H1s se sobrepõem e formam um orbital σ ligante.

Fig. 10.19 Representação da interferência destrutiva que ocorre quando dois orbitais H1s se sobrepõem e formam um orbital 2σ antiligante.

Fig. 10.20 (a) Amplitude do orbital molecular antiligante do íon do hidrogênio molecular num plano contendo os dois núcleos. (b) Representação do contorno da amplitude. Observe o nó entre os dois núcleos.

InterAtividade Represente graficamente o orbital 2σ para diferentes distâncias internucleares. Identifique os aspectos do orbital 2σ que levam ao caráter antiligante.

orbital antiligante, isto é, de um orbital que, quando ocupado, contribui para a redução da coesão entre os dois átomos e proporciona elevação da energia da molécula em relação à energia dos átomos separados.

A energia $E_{2\sigma}$ do orbital antiligante 2σ é dada por (veja o Problema 10.18):

$$E_{2\sigma} = E_{\text{H1s}} + \frac{j_0}{R} - \frac{j-k}{1-S} \qquad (10.15)$$

em que as integrais S, j e k são as mesmas definidas anteriormente (Eq. 10.13). A variação de $E_{2\sigma}$ com R é mostrada na Fig. 10.17, na qual vemos o efeito desestabilizador de um elétron antiligante. O efeito é parcialmente devido ao fato de que um elétron antiligante é excluído da região internuclear e, consequentemente, é distribuído, em grande parte, fora da região ligante. Na realidade, enquanto um elétron ligante aglutina os dois núcleos, o elétron antiligante os afasta (Fig. 10.22). A Fig. 10.17 mostra também outra característica que veremos mais adiante: $|E_- - E_{\text{H1s}}| > |E_+ - E_{\text{H1s}}|$, indicando que *o orbital antiligante é mais antiligante do que o ligante é ligante*. Esta importante conclusão provém, em parte, da presença da repulsão entre os núcleos (j_0/R), que eleva a energia dos dois orbitais moleculares. Os orbitais antiligantes são identificados, muitas vezes, por um asterisco (*), de modo que o orbital 2σ poderia ser também simbolizado por $2\sigma^*$ (lê-se "2 sigma estrela").

Para moléculas diatômicas homonucleares (que consistem em dois átomos do mesmo elemento, tal como N_2), é útil descrever um orbital molecular identificando sua **simetria de inversão**, o comportamento da função de onda quando ela é invertida através do centro (mais formalmente do centro de inversão) da molécula. Assim, se considerarmos qualquer ponto no orbital σ ligante, e então projetarmos este ponto através do centro da molécula, de modo que ele fique numa distância igual do outro lado, obteremos um valor idêntico da função de onda (Fig. 10.23). Esta **simetria gerade** (da palavra alemã para "par") é representada pelo índice g, como no σ_g. Por outro lado, o mesmo procedimento aplicado ao orbital antiligante 2σ resulta numa função de onda de mesmo tamanho, mas de sinal oposto. Esta **simetria ungerade** ("simetria ímpar") é representada pelo índice u, como no σ_u. Esta classificação para a simetria de inversão não se aplica a moléculas diatômicas heteronucleares (formadas por átomos de dois elementos diferentes, tal como o CO) porque estas moléculas não têm centro de inversão. Quando a notação g, u é utilizada, cada conjunto de orbitais de mesma simetria é simbolizado separadamente, de modo que, enquanto 1σ se torna $1\sigma_g$, seu par antiligante, que temos chamado de 2σ e que é o primeiro orbital de uma simetria diferente, é simbolizado por $1\sigma_u$. A regra geral é que *cada conjunto de orbitais de mesma simetria é simbolizado separadamente*.

Fig. 10.21 Densidade eletrônica calculada pelo quadrado da função de onda da Fig. 10.20. Observe o desaparecimento da densidade eletrônica na região internuclear.

(a)

(b)

Fig. 10.22 Explicação parcial da origem dos efeitos ligante e antiligante. (a) Num orbital ligante, os núcleos são atraídos pela acumulação da densidade eletrônica na região internuclear. (b) No orbital antiligante, os núcleos são atraídos por uma acumulação de densidade eletrônica externa à região internuclear.

Centro de inversão

σ_g σ_u

Fig. 10.23 A paridade de um orbital é par (g) se a sua função de onda não se altera sob inversão através do centro de simetria da molécula, mas ela é ímpar (u) se a função de onda muda de sinal. Moléculas diatômicas heteronucleares não têm centro de inversão, de modo que para elas a classificação g ou u é irrelevante.

10.4 Moléculas diatômicas homonucleares

Pontos fundamentais **Os elétrons são adicionados aos orbitais disponíveis de forma a se obter a energia mais baixa. (a) Em primeira aproximação, os orbitais σ são construídos separadamente a partir dos orbitais s e p de valência. (b) Os orbitais π são construídos pela superposição lateral dos orbitais p de simetria apropriada. (c) A integral de recobrimento é uma medida da extensão do recobrimento entre os orbitais. (d) As conFigurações eletrônicas do estado fundamental de moléculas diatômicas são previstas usando-se o princípio da estruturação, e a ordem de ligação é uma medida do caráter ligante líquido resultante. (e) A espectroscopia de fotoelétrons é uma técnica para a determinação das energias dos elétrons nos orbitais moleculares.**

No Capítulo 9 usamos os orbitais atômicos dos átomos hidrogenoides e o princípio da estruturação para deduzir as configurações eletrônicas dos átomos polieletrônicos no estado fundamental. Adotaremos o mesmo procedimento com as moléculas diatômicas polieletrônicas, aproveitando os orbitais moleculares do H_2^+. O método geral é o da construção dos orbitais moleculares pela combinação dos orbitais atômicos disponíveis:

Princípio da estruturação para moléculas

1. Os elétrons dos átomos são acomodados nos orbitais, de modo que a energia global da configuração seja a mais baixa possível, sujeita à restrição do princípio da exclusão de Pauli, de não haver mais do que dois elétrons num mesmo orbital (e neste caso os elétrons têm que estar emparelhados).

2. Se existirem diversos orbitais moleculares degenerados, os elétrons vão sucessivamente ocupando um a um os orbitais e só há ocupação dupla depois de se esgotarem as possibilidades da ocupação simples (pois assim tornam-se mínimas as repulsões entre os elétrons).

3. Segundo a regra de Hund da máxima multiplicidade (Seção 9.4d), se vários elétrons ocupam orbitais degenerados diferentes, a menor energia corresponde ao estado em que os spins são paralelos.

(a) Orbitais σ

Consideremos o H_2, a molécula diatômica polieletrônica mais simples. Cada átomo de H contribui com um orbital 1s (como no caso do H_2^+), e então podemos formar, como já vimos, os orbitais $1\sigma_g$ e $1\sigma_u$. Na separação internuclear que se mede experimentalmente, estes orbitais têm as energias que aparecem no diagrama da Fig. 10.24, que é denominado **diagrama de níveis de energia de orbitais moleculares**. Veja que dois orbitais atômicos formam dois orbitais moleculares. Em geral, de *N* orbitais atômicos obtêm-se *N* orbitais moleculares.

Fig. 10.24 Diagrama dos níveis de energia dos orbitais moleculares formados pela sobreposição dos orbitais H1s. A separação dos níveis corresponde à que existe no comprimento de equilíbrio da ligação. A configuração do H_2 no estado fundamental é obtida pela ocupação do orbital disponível de energia mais baixa (o orbital ligante) por dois elétrons.

Há dois elétrons para ocupar os orbitais e ambos podem entrar no $1\sigma_g$ emparelhando seus spins, como imposto pelo princípio de Pauli (tal como nos átomos, Seção 9.4b). A configuração da molécula no estado fundamental é, portanto, $1\sigma_g^2$ e os átomos ficam unidos por uma ligação constituída por um par de elétrons num orbital σ ligante. Esta análise mostra que o par de elétrons, que constitui o centro do modelo de Lewis para a ligação química, representa o número máximo de elétrons que podem ocupar um orbital molecular ligante.

Raciocínio semelhante mostra a razão de o He não formar moléculas diatômicas. Cada átomo de He contribui com um orbital 1s, de modo que podemos construir os orbitais moleculares $1\sigma_g$ e $1\sigma_u$. Embora estes orbitais moleculares sejam diferentes dos orbitais do H_2, a forma geral é a mesma, e podemos usar qualitativamente o mesmo diagrama de níveis de energia para analisar a molécula. Há quatro elétrons para se acomodar nos dois orbitais. Dois deles podem ocupar o orbital $1\sigma_g$, que fica então completo. Os outros dois devem entrar no orbital $1\sigma_u$ (Fig. 10.25). A configuração eletrônica fundamental do He_2 seria então $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2$. Há uma ligação e uma antiligação. Como $1\sigma_u$ tem a energia mais elevada em relação aos átomos separados do que $1\sigma_g$ tem a energia mais baixa em relação aos átomos separados, a molécula de He_2 tem energia mais elevada do que os átomos separados e é instável em relação a esses átomos.

Vejamos agora como os conceitos expostos aplicam-se às moléculas diatômicas homonucleares em geral. Em abordagens elementares, analisam-se exclusivamente os orbitais da camada de valência para a formação dos orbitais moleculares, de modo que, para moléculas formadas com átomos do segundo período, somente os orbitais atômicos 2s e 2p são considerados. Faremos também esta aproximação no tratamento a seguir.

Um princípio geral da teoria dos orbitais moleculares é que *todos os orbitais com a simetria apropriada* contribuem para um orbital molecular. Assim, para termos os orbitais σ, formamos as combinações lineares de todos os orbitais atômicos que têm simetria cilíndrica em torno do eixo internuclear. Estes orbitais compreendem os orbitais 2s em cada átomo e os orbitais $2p_z$ nos dois átomos (Fig. 10.26). Portanto, a forma geral dos orbitais σ que podemos formar é

$$\psi = c_{A2s}\chi_{A2s} + c_{B2s}\chi_{B2s} + c_{A2p_z}\chi_{A2p_z} + c_{B2p_z}\chi_{B2p_z} \qquad (10.16)$$

Com estes quatro orbitais atômicos podemos formar quatro orbitais moleculares de simetria σ por uma escolha apropriada dos coeficientes *c*.

Na Seção 10.6 descreveremos o procedimento para o cálculo dos coeficientes. Neste momento adotamos uma via mais simples. Como os dois orbitais 2s e $2p_z$ têm energias distintamente diferentes, vamos tratá-los separadamente. Isto é, os quatro orbitais

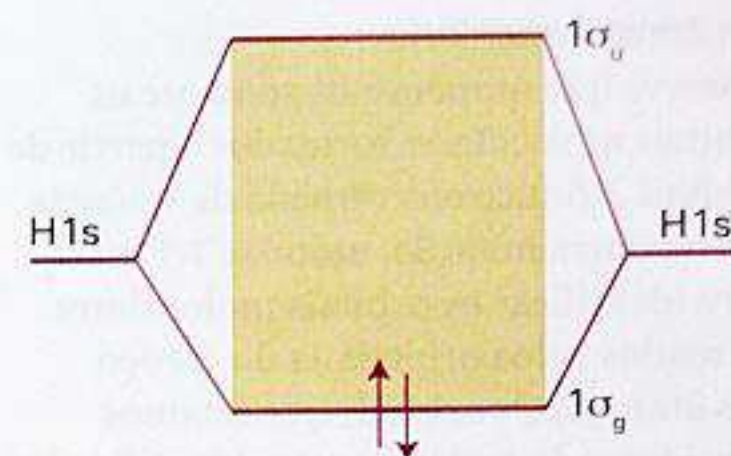
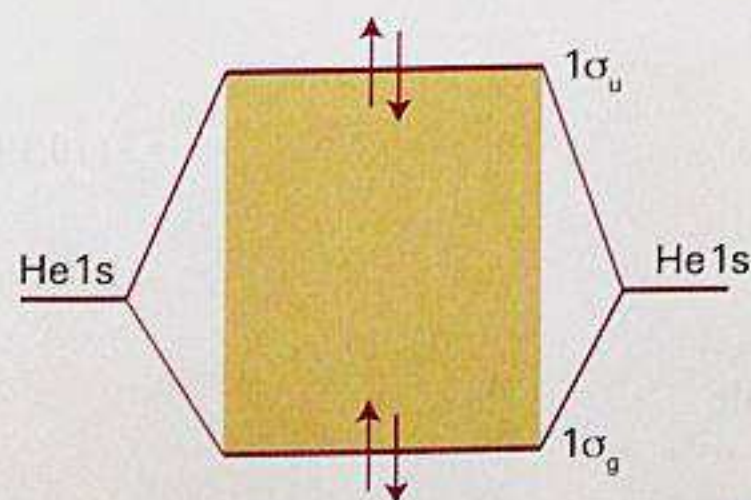



Fig. 10.25 Configuração eletrônica da molécula hipotética de He_2, no estado fundamental, com quatro elétrons. Dois elétrons são ligantes e dois outros são antiligantes. A energia da configuração é mais elevada do que a dos dois átomos separados, e o sistema é instável.

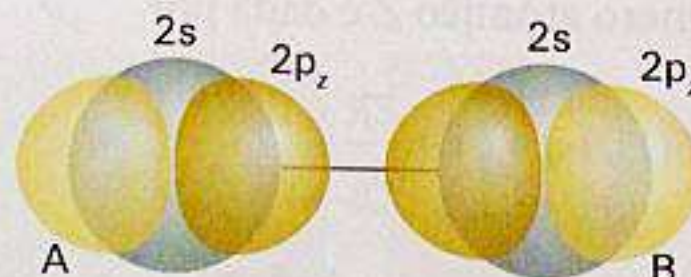



Fig. 10.26 De acordo com a teoria dos orbitais moleculares, os orbitais σ se formam com todos os orbitais que têm a simetria apropriada. Nas moléculas diatômicas homonucleares dos elementos do segundo período, isto quer dizer que participam dois orbitais 2s e dois orbitais $2p_z$. Com estes quatro orbitais formam-se quatro orbitais moleculares.

Um breve comentário

Observe que numeramos somente os orbitais moleculares formados a partir de orbitais atômicos na camada de valência. Numa outra notação, usam-se $1\sigma_g$ e $1\sigma_u$ para identificar os orbitais moleculares formados pelos orbitais 1s do caroço dos átomos. Os orbitais que estamos considerando seriam, então, identificados começando a partir de 2.

$2\sigma_u$

$2\sigma_g$

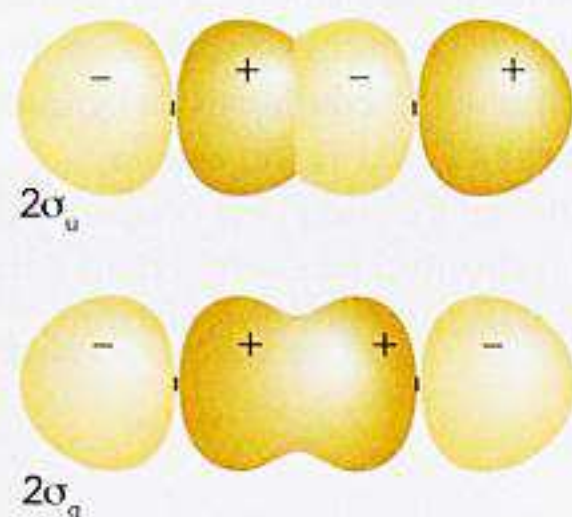



Fig. 10.27 Representação da composição dos orbitais σ ligantes e antiligantes construídos pela sobreposição dos orbitais p. Estas ilustrações são esquemáticas.

Centro de inversão

π_g

π_u

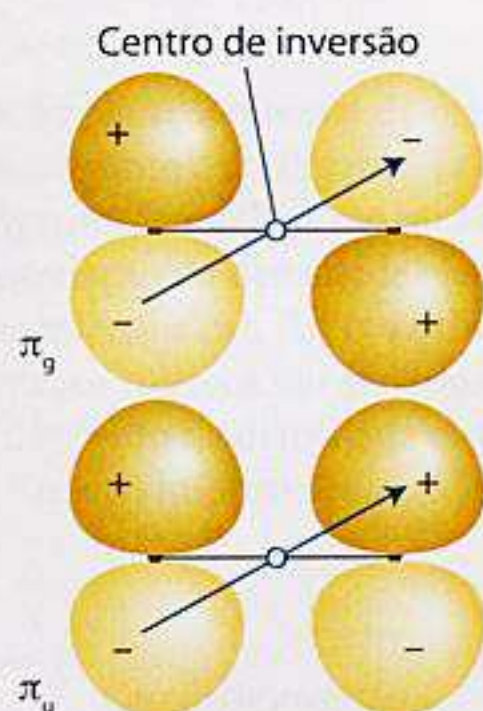



Fig. 10.28 Uma representação esquemática da estrutura de orbitais moleculares π ligante e antiligante. A figura também mostra que o orbital π ligante tem paridade ímpar, enquanto o orbital π antiligante tem paridade par.

σ caem aproximadamente em dois conjuntos, um deles constituído pelos dois orbitais moleculares com a forma

$$\psi = c_{A2s}\chi_{A2s} + c_{B2s}\chi_{B2s} \qquad (10.17a)$$

e outro conjunto constituído por dois orbitais com a forma

$$\psi = c_{A2p_z}\chi_{A2p_z} + c_{B2p_z}\chi_{B2p_z} \qquad (10.17b)$$

Como os átomos A e B são idênticos, as energias dos seus orbitais 2s são idênticas, e os coeficientes são iguais (exceto quanto a possíveis diferenças de sinais); o mesmo vale para os orbitais $2p_z$. Portanto, os dois conjuntos de orbitais têm as formas $\chi_{A2s} \pm \chi_{B2s}$ e $\chi_{A2p_z} \pm \chi_{B2p_z}$.

Os orbitais 2s dos dois átomos se sobrepõem e formam um orbital σ ligante e um orbital σ antiligante ($1\sigma_g$ e $1\sigma_u$, respectivamente) da mesma forma que vimos anteriormente para os orbitais 1s. Os dois orbitais $2p_z$, direcionados ao longo do eixo internuclear, se sobrepõem fortemente. Eles podem interferir entre si construtivamente ou destrutivamente e formar, em cada caso, um orbital σ ligante ou um orbital σ antiligante (Fig. 10.27). Estes dois orbitais σ são identificados por $2\sigma_g$ e $2\sigma_u$, respectivamente. Em geral, observe como a numeração acompanha a ordem das energias crescentes.

(b) Orbitais π

Vejamos agora os orbitais $2p_x$ e $2p_y$ de cada átomo. Estes orbitais são perpendiculares ao eixo internuclear e podem se sobrepor lateralmente. Esta sobreposição pode ser construtiva ou destrutiva e o resultado é um **orbital π** ligante ou antiligante (Fig. 10.28). A notação π é análoga à notação p nos átomos, pois, quando visto ao longo do eixo da molécula, um orbital π é parecido com um orbital p e tem momento angular orbital unitário em relação ao eixo internuclear. Os dois orbitais $2p_x$ vizinhos se sobrepõem para dar um orbital π_x ligante e outro orbital π_x antiligante. Os dois orbitais $2p_y$ também se sobrepõem para dar dois orbitais π_y. Os orbitais π_x e π_y ligantes são degenerados. O mesmo ocorre com os antiligantes correspondentes. Vemos também, da Fig. 10.28, que um orbital π ligante tem paridade ímpar e é identificado como π_u, e um orbital π antiligante tem paridade par e é identificado por π_g.

(c) Integral de sobreposição

O grau de sobreposição de dois orbitais atômicos de átomos diferentes é medido pela **integral de sobreposição,** S:

$$S = \int \chi_A^* \chi_B \, d\tau \qquad [10.18]$$

Definição de integral de sobreposição

Já encontramos esta integral (no Exemplo 10.1 e na Eq. 10.13). Se o orbital atômico χ_A de A for pequeno sempre que o orbital χ_B de B for grande, ou vice-versa, o produto das respectivas amplitudes será sempre pequeno e a integral — a soma dos produtos — será pequena (Fig. 10.29). Se χ_A e χ_B forem simultaneamente grandes numa certa região do espaço, então S pode ser grande. Se os dois orbitais atômicos normalizados forem idênticos (por exemplo, orbitais 1s em um mesmo núcleo), então $S = 1$. Em alguns casos é possível haver fórmulas simples para as integrais de sobreposição. Por exemplo, a variação de S com a separação internuclear para orbitais 1s hidrogenoides em átomos de número atômico Z é dada por

$$S(1s, 1s) = \left\{1 + \frac{ZR}{a_0} + \frac{1}{3}\left(\frac{ZR}{a_0}\right)^2\right\} e^{-ZR/a_0} \qquad (10.19)$$

(a)

(b)

Fig. 10.29 (a) Quando os dois orbitais estão em átomos muito separados, as funções de onda são pequenas onde elas se sobrepõem, de modo que S é pequena. (b) Quando os átomos estão mais próximos um do outro, os dois orbitais têm amplitudes significativas na região de sobreposição, e S pode se aproximar de 1. Observe que S diminui se os dois átomos se aproximarem ainda mais do que é mostrado na figura, pois a região de amplitude negativa do orbital p principia a se sobrepor à região positiva do orbital s. Quando os centros dos átomos coincidem, $S = 0$.

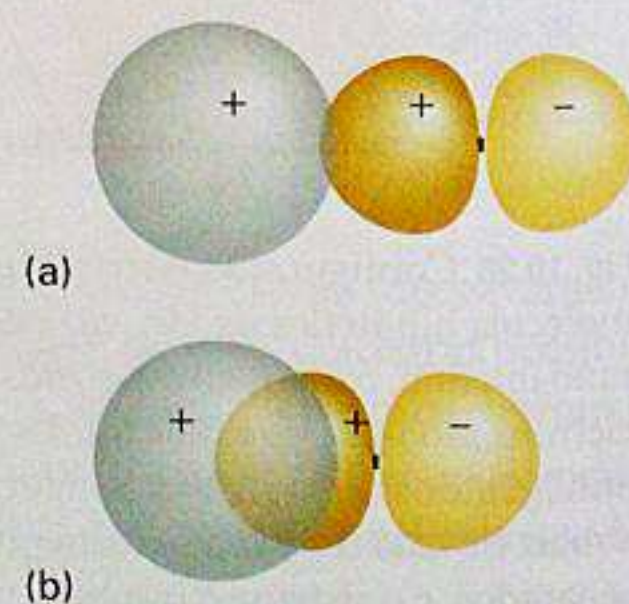
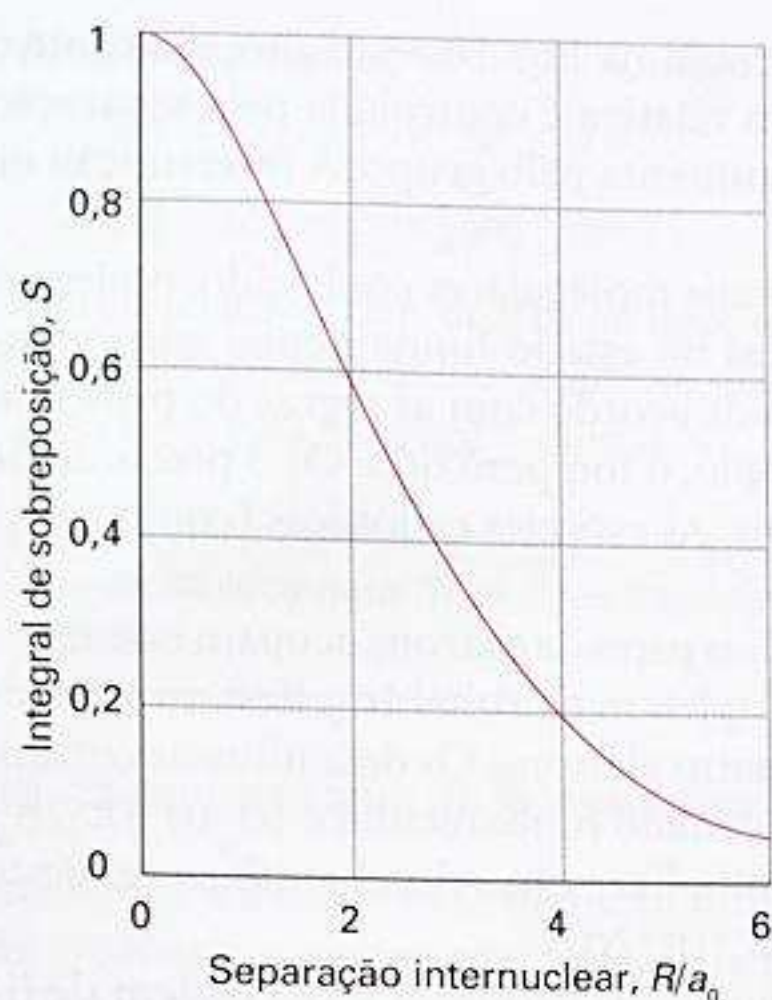



Fig. 10.30 A integral de sobreposição, S, entre dois orbitais H1s em função da separação entre eles, R.

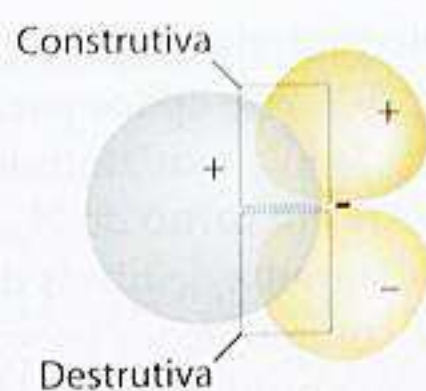



Fig. 10.31 Um orbital p com a orientação mostrada na figura tem sobreposição líquida nula ($S = 0$) com o orbital s, qualquer que seja a separação internuclear.

e é representada graficamente na Fig. 10.30 (a Eq. 10.19 é uma generalização da Eq. 10.13a, que era para orbitais H1s). Segue que $S = 0{,}59$ (um valor excepcionalmente elevado) para dois orbitais H1s na distância do comprimento de equilíbrio da ligação do H_2^+. Valores típicos para orbitais com $n = 2$ estão no intervalo entre 0,2 e 0,3.

Imaginemos agora uma configuração em que um orbital s se sobrepõe a um orbital p_x de um átomo diferente (Fig. 10.31). A integral sobre a região onde o produto dos orbitais é positivo é exatamente cancelada pela integral sobre a região onde o produto é negativo, e a soma é exatamente $S = 0$. Portanto, não há sobreposição entre os orbitais s e p nesta configuração.

(d) As estruturas eletrônicas das moléculas diatômicas homonucleares

Para construir o diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares para moléculas diatômicas homonucleares do segundo período, formamos oito orbitais moleculares a partir de oito orbitais atômicos de camada de valência (quatro de cada átomo). Em alguns casos os orbitais π são menos fortemente ligantes do que os orbitais σ, pois sua superposição máxima ocorre fora do eixo. Esta fraqueza relativa sugere que o diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares deve ser conforme mostrado na Fig. 10.32. Entretanto, devemos lembrar que admitimos que os orbitais 2s e $2p_z$ contribuem para diferentes conjuntos de orbitais moleculares, enquanto na realidade todos os quatro orbitais atômicos possuem a mesma simetria em volta do eixo internuclear e contribuem juntamente para os quatro orbitais σ. Consequentemente, não há nenhuma garantia de que esta ordem de energias deva prevalecer, e encontra-se experimentalmente (por espectroscopia) e por cálculos detalhados que a ordem varia ao longo

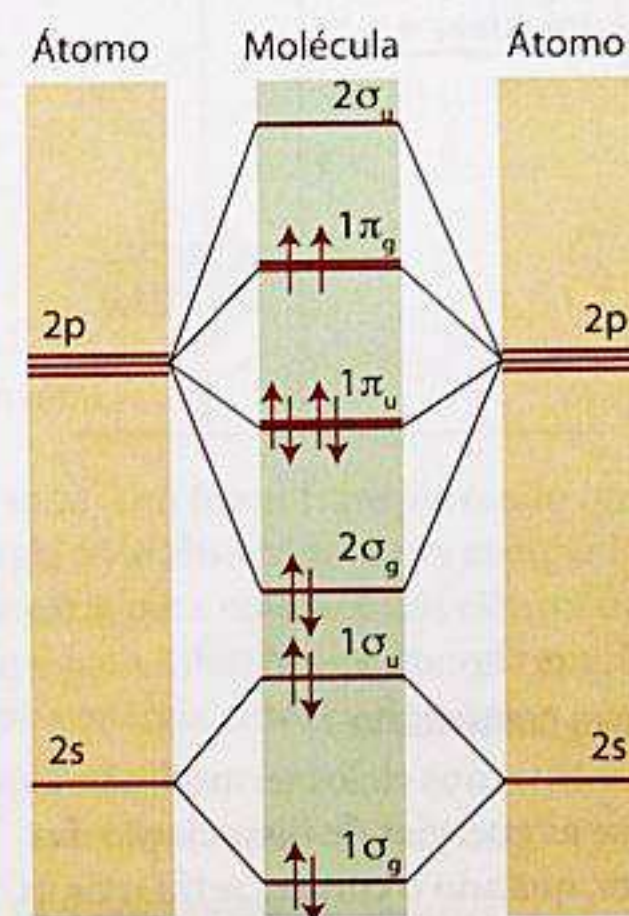



Fig. 10.32 Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares de moléculas diatômicas homonucleares. As linhas no meio são uma indicação das energias dos orbitais moleculares que podem ser formados pela sobreposição dos orbitais atômicos. Como destacado no texto, este diagrama vale para o O_2 (a configuração que é mostrada na figura) e para o F_2.

Fig. 10.33 Variação das energias dos orbitais das moléculas diatômicas homonucleares do Período 2.

Fig. 10.34 Diagrama alternativo de níveis de energia dos orbitais moleculares de moléculas diatômicas homonucleares. Como se observa no texto, este diagrama vale até o N_2 (a configuração mostrada na figura) inclusive.

do segundo período (Fig. 10.33). A ordem mostrada na Fig. 10.34 é apropriada até o N_2, e a Fig. 10.32 se aplica para O_2 e F_2. A ordem relativa é controlada pela separação dos orbitais 2s e 2p nos átomos. Esta separação aumenta pelo grupo. A interrupção na ordem ocorre em torno do N_2.

Com o diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares conhecido, podemos deduzir as configurações prováveis das moléculas no estado fundamental adicionando o número apropriado de elétrons aos orbitais de acordo com as regras do princípio de estruturação. As espécies aniônicas (por exemplo, o íon peróxido, O_2^{2-}) precisam de mais elétrons do que as moléculas neutras iniciais. As espécies catiônicas (como o O_2^+) precisam de menos.

Vejamos o N_2, que tem 10 elétrons de valência. Dois pares de elétrons ocupam e completam o orbital $1\sigma_g$; os próximos dois ocupam e completam o orbital $1\sigma_u$. Restam seis elétrons. Há dois orbitais $1\pi_u$ que podem receber quatro elétrons. Os dois últimos entram no orbital $2\sigma_g$. Portanto, a configuração do N_2 no estado fundamental é $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g^2$. É às vezes instrutivo incluir um asterisco para simbolizar um orbital antiligante; neste caso, a configuração seria representada por $1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 1\pi_u^4 2\sigma_g^2$.

Uma medida da ligação resultante em uma molécula diatômica é sua **ordem de ligação**, b:

Definição de ordem de ligação

$$b = \tfrac{1}{2}(N - N^*) \qquad [10.20]$$

em que N é o número de elétrons nos orbitais ligantes e N^* é o número de elétrons nos orbitais antiligantes. Assim, cada par de elétrons em um orbital ligante aumenta a ordem de ligação de 1 e cada par em um orbital antiligante diminui b de 1. Para o H_2, $b = 1$, correspondendo a uma única ligação, H–H, entre os dois átomos. No He_2, $b = 0$, e não existe nenhuma ligação. No N_2, $b = \frac{1}{2}(8 - 2) = 3$. Esta ordem coincide com a da estrutura de Lewis da molécula (:N≡N:).

A configuração eletrônica do O_2 no estado fundamental, com 12 elétrons de valência, é baseada na Fig. 10.32, e é $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\sigma_g^2$ (ou $1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^{*2}$). Sua ordem de ligação é 2. Conforme o princípio da estruturação, os dois elétrons $1\pi_g$ ocupam orbitais diferentes: um elétron entra no orbital $1\pi_{u,x}$ e o outro no $1\pi_{u,y}$. Como estão em orbitais diferentes, os elétrons têm spins paralelos. Podemos então dizer que a molécula de O_2 terá um momento angular do spin $S = 1$ e que, na linguagem da Seção 9.8, está num estado tripleto. Como o spin do elétron é uma fonte de momento magnético, podemos dizer que o oxigênio é paramagnético, uma substância que tem a tendência a se mover na direção do campo magnético (veja o Capítulo 19). Esta conclusão, que não é obtida da teoria da ligação de valência elementar, é confirmada pela experiência.

Uma molécula de F_2 tem dois elétrons a mais que a do O_2. A sua configuração é, portanto, $1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^{*4}$ e $b = 1$. Concluímos que F_2 é uma molécula com uma ligação simples, em concordância com a estrutura de Lewis. A molécula hipotética do dineônio, Ne_2, tem dois elétrons a mais. A sua configuração é $1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^{*4} 2\sigma_g^{*2}$ e $b = 0$. A ordem de ligação nula é compatível com a natureza monoatômica do Ne.

A ordem da ligação é um parâmetro útil para discutir as características das ligações, pois está correlacionada com o comprimento das ligações e com a força das ligações. Para ligações entre átomos de um determinado par de elementos:

- Quanto mais elevada for a ordem da ligação, menor será o comprimento da ligação.
- Quanto mais elevada a ordem da ligação, maior a força da ligação.

A Tabela 10.2 registra alguns comprimentos típicos de ligação de moléculas diatômicas e poliatômicas. A força da ligação é medida pela energia de dissociação da ligação, D_0, a energia necessária para separar os átomos para distância infinita, ou pela profundidade do poço D_e, com $D_0 = D_e - \frac{1}{2}\hbar\omega$ (veja o primeiro *breve comentário* neste capítulo; $\omega = 2\pi\nu$). A Tabela 10.3 apresenta alguns valores experimentais de D_0.

Um breve comentário

Comumente, nos ciclos termodinâmicos, usam-se as energias de dissociação das ligações, quando o correto seria usar as entalpias de ligação, $\Delta_{\text{ligação}}H^\circ$. Segue-se, do mesmo tipo de raciocínio usado na *Justificativa 9.7* sobre as entalpias de ionização, que

$$X_2(g) \rightarrow 2X(g) \qquad \Delta_{\text{ligação}}H^\circ(T) = D_0 + \tfrac{3}{2}RT$$

Na dedução desta relação, admitimos que a capacidade calorífica molar a pressão constante de X_2 seja $\frac{7}{2}R$ (Seção 2.4 e Eq. 2.26), pois há uma contribuição de dois modos de rotação além dos três modos de translação.

Tabela 10.2* Comprimentos de ligações

Ligação	Ordem	R_e/pm
HH	1	74,14
NN	3	109,76
HCl	1	127,45
CH	1	*114*
CC	1	*154*
CC	2	*134*
CC	3	*120*

*Mais valores são apresentados na *Seção de dados* no final deste volume. Os números em itálico são valores médios para moléculas poliatômicas.

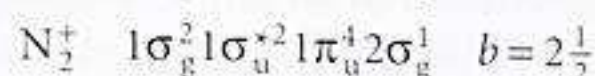
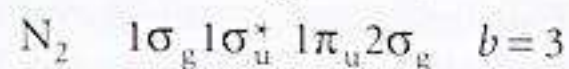
Exemplo 10.2 *Forças relativas das ligações de moléculas e íons*

Verifique se o N_2^+ tem energia de dissociação maior ou menor do que a energia de dissociação do N_2.

Método Como a molécula com ordem de ligação maior tem, provavelmente, energia de dissociação maior, compare suas configurações eletrônicas e calcule as respectivas ordens das ligações.

Resposta Pela Fig. 10.34, as configurações eletrônicas e as ordens das ligações são

$N_2 \quad 1\sigma_g 1\sigma_u^{*} 1\pi_u 2\sigma_g \quad b=3$

$N_2^+ \quad 1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 1\pi_u^4 2\sigma_g^1 \quad b=2\frac{1}{2}$

Como o cátion tem ordem de ligação mais baixa, a sua energia de dissociação será, possivelmente, mais baixa. As energias de dissociação experimentais são 945 kJ mol^{-1} para o N_2 e 842 kJ mol^{-1} para o N_2^+.

Exercício proposto 10.4 Que espécie terá energia de dissociação mais elevada, o F_2 ou o F_2^+? [F_2^+]

Tabela 10.3* Energias de dissociação de ligações

Ligação	Ordem	$D_0/(kJ\ mol^{-1})$
HH	1	432,1
NN	3	941,7
HCl	1	427,7
CH	1	*435*
CC	1	*368*
CC	2	*720*
CC	3	*962*

*Mais valores são apresentados na *Seção de dados* no final deste volume. Os números em itálico são valores médios para moléculas poliatômicas.

(e) Espectroscopia de fotoelétrons

Até agora, tratamos os orbitais moleculares como construções puramente teóricas, mas há evidência experimental para a sua existência? A **espectroscopia de fotoelétrons** (sigla em inglês PES) mede as energias de ionização das moléculas quando os elétrons são ejetados a partir de diferentes orbitais pela absorção de um fóton com energia conhecida. As informações conseguidas levam à determinação das energias dos orbitais moleculares. A técnica também é usada na investigação de sólidos. No Capítulo 22 (Vol. 2) veremos a sua importância no estudo sobre as superfícies das amostras ou sobre substâncias fixas nas superfícies.

Como há conservação de energia na ionização de uma amostra por um fóton, a energia do fóton incidente, $h\nu$, é igual à soma da energia de ionização, I, da amostra com a energia cinética do **fotoelétron**, isto é, do elétron ejetado da amostra (Fig. 10.35):

$$h\nu=\tfrac{1}{2}m_e v^2 + I \qquad (10.21a)$$

Esta equação (que é semelhante à do efeito fotoelétrico, Eq. 7.15) pode ser refinada de duas maneiras. Na primeira, os fotoelétrons podem se originar de diversos orbitais e cada um deles tem uma energia de ionização diferente. Consequentemente, serão obtidas diversas energias cinéticas diferentes dos fotoelétrons, cada qual obedecendo a

$$h\nu=\tfrac{1}{2}m_e v^2 + I_i \qquad (10.21b)$$

em que I_i é a energia de ionização para ejeção de um elétron de um orbital i. Portanto, pela medida das energias cinéticas dos fotoelétrons e pelo conhecimento de ν, é possível determinar as energias de ionização. Os espectros dos fotoelétrons são interpretados em termos de uma aproximação denominada **teorema de Koopmans**, que estabelece a igualdade entre a energia de ionização I_i e a energia do orbital de onde o elétron é ejetado (formalmente, $I_i = -\varepsilon_i$). Isto é, podemos identificar a energia de ionização com a energia do orbital de onde provém o elétron ejetado. O teorema é somente uma aproximação, pois ignora o fato de que os elétrons remanescentes se reorganizam depois de a ionização ocorrer.

As energias de ionização das moléculas são de diversos elétrons-volt, mesmo no caso de elétrons de valência; por isso é essencial trabalhar pelo menos na região do ultravioleta do espectro e com radiação de comprimento de onda menor do que aproximadamente 200 nm. Numerosos trabalhos foram feitos com a radiação gerada por uma descarga através de hélio: a linha da transição ($1s^1 2p^1 \rightarrow 1s^2$) do He(I) está localizada em 58,43 nm e corresponde à energia da ordem de 21,22 eV para o fóton. É nesta linha que se baseia a técnica da **espectroscopia de fotoelétrons no ultravioleta** (sigla em inglês UPS). Para investigar os elétrons do caroço do átomo são necessários fótons de energia ainda mais elevada para ocorrer a ionização. Usam-se então raios X, e a técnica é conhecida pela sigla XPS.

As energias cinéticas dos fotoelétrons são medidas usando-se um defletor eletrostático que produz desvios diferentes nas trajetórias dos fotoelétrons quando eles passam entre placas carregadas (Fig. 10.36). À medida que a intensidade do campo entre as placas aumenta, elétrons com velocidades diferentes, e, portanto, com energias cinéticas diferentes, atingem o detector. O fluxo de elétrons pode ser registrado e representado graficamente contra a energia cinética, obtendo-se assim o respectivo espectro de fotoelétrons.

Fig. 10.35 Um fóton transportando uma energia $h\nu$ é absorvido; uma energia I_i é necessária para remover um elétron de um orbital i, e a diferença de energia aparece como a energia cinética do elétron.

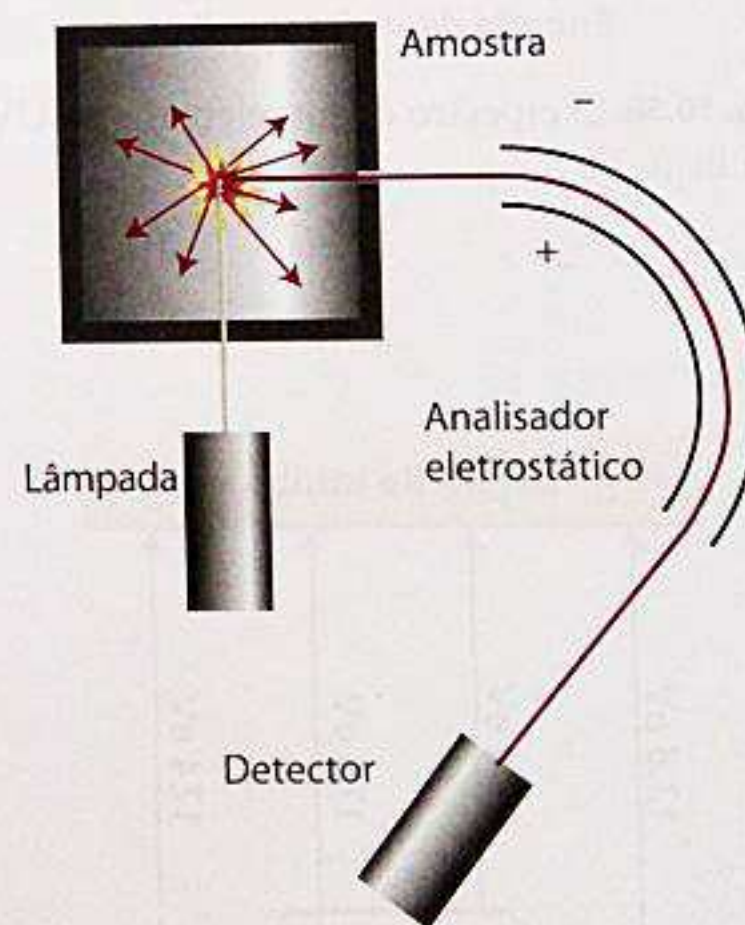



Fig. 10.36 Um espectrômetro de fotoelétrons é constituído de uma fonte de radiação ionizante [por exemplo, uma lâmpada de descarga de hélio para UPS (espectroscopia de fotoelétrons no ultravioleta) e uma fonte de raios X para XPS (espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X)], um analisador eletrostático e um detector de elétrons. O desvio da trajetória do elétron, provocado pelo analisador, depende da velocidade do elétron.

• **Uma breve ilustração**

Os fotoelétrons ejetados a partir do N_2 pela radiação do He(I) têm energia cinética de 5,63 eV (1 eV = 8065,5 cm^{-1}; Fig. 10.37). A radiação do hélio(I), com o comprimento de onda de

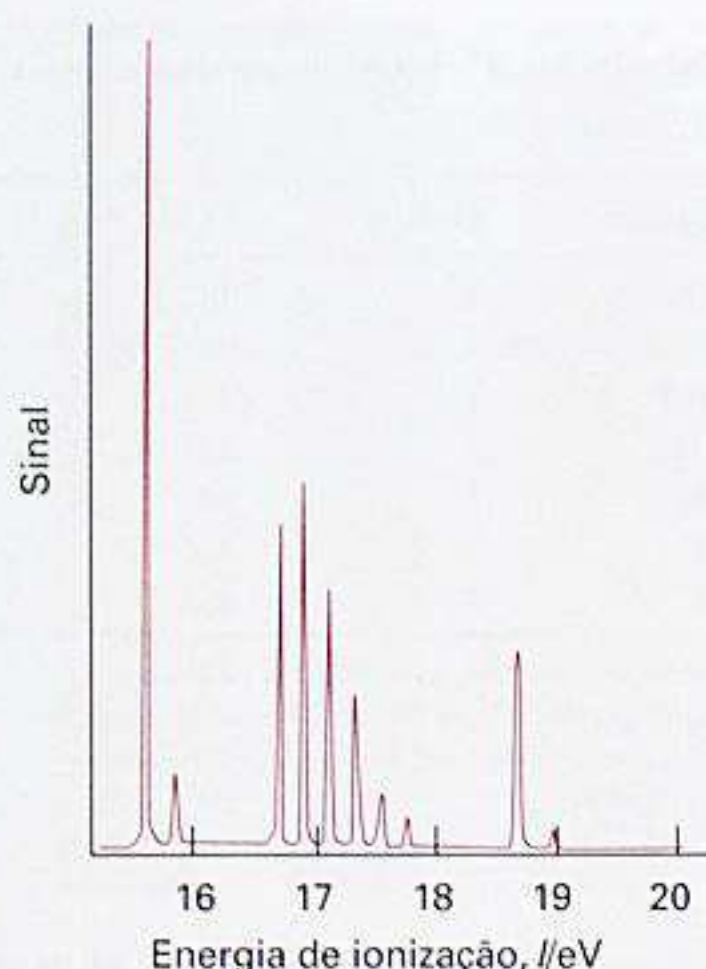



Fig. 10.37 O espectro de fotoelétrons no UV do N_2.

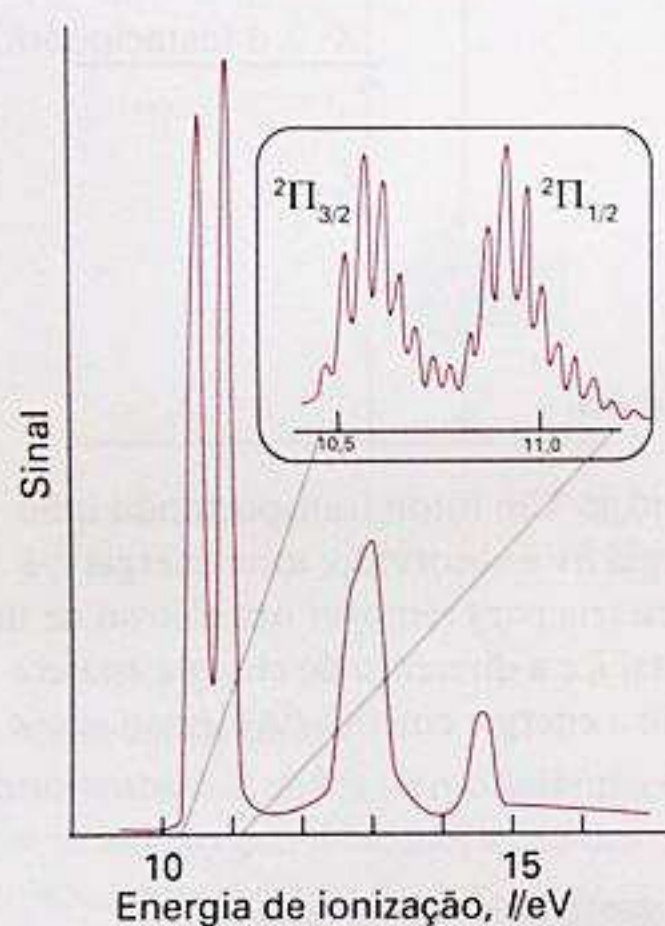



Fig. 10.38 O espectro de fotoelétrons no UV do Br_2.

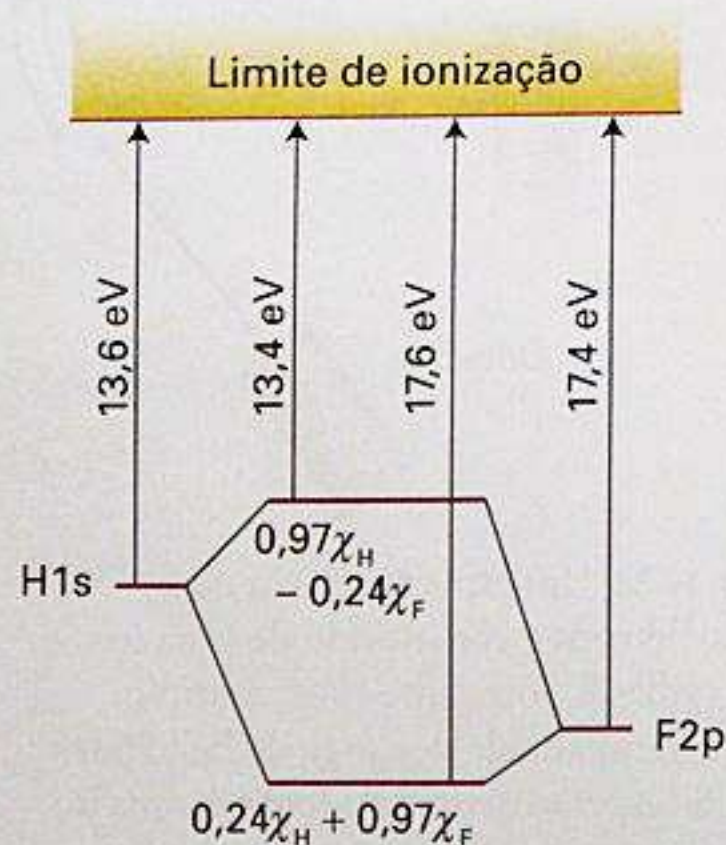



Fig. 10.39 Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares para o HF, mostrando os níveis de energia calculados dos orbitais atômicos do H1s e $F2p_z$. As energias mostradas são relativas ao limite de ionização.

58,43 nm, tem número de onda de $1{,}711 \times 10^5\ cm^{-1}$ e, portanto, corresponde a uma energia de 21,22 eV. Então, pela Eq. 11.21, 21,22 eV = 5,63 eV + I_i, de modo que I_i = 15,59 eV. Esta energia de ionização é a energia necessária para remover um elétron do orbital molecular ocupado que tem a maior energia da molécula de N_2, o orbital ligante $2\sigma_g$. •

Exercício proposto 10.5 Nas mesmas circunstâncias, observam-se também fotoelétrons em 4,53 eV. A que energia de ionização correspondem? Sugira um orbital de origem. [16,7 eV, $1\pi u$]

Observa-se frequentemente que a fotoionização leva à formação de cátions vibracionalmente excitados. Como energias distintas são necessárias para excitar estados vibracionais diferentes do íon, os fotoelétrons aparecem com energias cinéticas diferentes. O resultado é uma **estrutura fina vibracional**, uma progressão de linhas com espaçamento de frequências correspondentes à frequência vibracional da molécula. A Fig. 10.38 mostra um exemplo de estrutura fina vibracional no espectro de fotoelétrons do Br_2.

10.5 Moléculas diatômicas heteronucleares

Pontos fundamentais (a) Uma ligação polar pode ser considerada como devida a um orbital molecular que está mais concentrado em um átomo do que no seu vizinho. (b) A eletronegatividade de um elemento é uma medida do poder de um átomo em atrair elétrons para si quando faz parte de um composto. (c) O princípio variacional fornece um critério de aceitabilidade de uma função de onda aproximada.

A distribuição eletrônica em uma ligação covalente em uma molécula diatômica heteronuclear não é igualmente compartilhada pelos átomos, pois é mais favorável, do ponto de vista da energia, que o par de elétrons esteja mais perto de um dos átomos do que do outro. Este desequilíbrio provoca a formação de uma **ligação polar**, isto é, de uma ligação covalente em que o par de elétrons é compartilhado desigualmente pelos dois átomos. A ligação no HF, por exemplo, é polar, com o par de elétrons mais próximo do átomo de F. A acumulação do par de elétrons nas vizinhanças do átomo de F faz com que este átomo tenha uma carga negativa líquida, denominada **carga negativa parcial** e simbolizada por $\delta-$. No átomo de H, há uma **carga positiva parcial**, $\delta+$, compensadora.

(a) Ligações polares

Uma ligação polar é constituída por dois elétrons em um orbital com a forma

$$\psi = c_A A + c_B B \qquad (10.22)$$

Forma da função de onda de uma ligação polar

com coeficientes diferentes. A proporção do orbital atômico A na ligação é $|c_A|^2$ e do B é $|c_B|^2$. Uma ligação apolar tem $|c_A|^2 = |c_B|^2$ e uma ligação iônica pura tem um dos coeficientes nulo (por exemplo, a espécie A^+B^- teria $c_A = 0$ e $c_B = 1$). O orbital atômico com a energia mais baixa proporciona a maior contribuição ao orbital molecular ligante. O oposto é válido para o orbital antiligante, no qual a componente dominante provém do orbital atômico de maior energia.

Esses pontos podem ser ilustrados considerando-se o HF, pela análise das energias dos orbitais atômicos a partir das energias de ionização dos átomos. A fórmula geral do orbital molecular é

$$\psi = c_H \chi_H + c_F \chi_F \qquad (10.23)$$

em que χ_H é o orbital H1s e χ_F o orbital $F2p_z$ (com z ao longo do eixo internuclear, a convenção para moléculas lineares). O orbital H1s está 13,6 eV abaixo da energia nula (que corresponde à do próton e elétron separados) e o orbital $F2p_z$ está 17,4 eV abaixo da energia nula (Fig. 10.39). Logo, o orbital σ ligante no HF é formado, principalmente, pelo orbital $F2p_z$, e o orbital sigma antiligante é formado, principalmente, pelo orbital H1s. Os dois elétrons no orbital ligante encontram-se, mais provavelmente, no orbital $F2p_z$, de modo que há uma carga negativa parcial no átomo de F e uma carga positiva parcial no átomo de H.

(b) Eletronegatividade

A distribuição de carga nas ligações é discutida, comumente, em termos da **eletronegatividade**, χ (csi), dos elementos envolvidos (deve ser tomado cuidado para não confundir este uso de χ com seu uso para representar um orbital atômico, que é outra convenção

comum). A eletronegatividade é um parâmetro introduzido por Linus Pauling como uma medida da capacidade de um átomo em atrair elétrons para si ao fazer parte de um composto. Pauling usou argumentos da teoria da ligação de valência para sugerir que uma escala numérica apropriada de eletronegatividades podia ser definida em termos das energias de dissociação das ligações, D_0, e propôs que a diferença entre eletronegatividades podia ser expressa como

$$|\chi_A - \chi_B| = \{D_0(AB) - \tfrac{1}{2}[D_0(AA) + D_0(BB)]\}^{1/2} \qquad [10.24]$$

Definição de eletronegatividade de Pauling

na qual $D_0(AA)$ e $D_0(BB)$ são as energias de dissociação das ligações A–A e B–B, e $D_0(AB)$ é a energia de dissociação de uma ligação A–B, todas em elétrons-volt. (Em trabalhos posteriores, Pauling usou a média geométrica das energias de dissociação, em vez da média aritmética.) Esta expressão dá a diferença de eletronegatividades; para estabelecer um valor absoluto, Pauling escolheu valores individuais que davam a melhor concordância com os valores da Eq. 10.24. As eletronegatividades baseadas nesta definição são chamadas de **eletronegatividades de Pauling** (Tabela 10.4). Os elementos mais eletronegativos estão nas proximidades do F (excluindo os gases nobres); os menos eletronegativos estão nas proximidades do Cs. Observa-se que, quanto maior a diferença entre as eletronegatividades, maior o caráter polar da ligação. A diferença no HF é, por exemplo, 1,78. Uma ligação C–H, comumente considerada como quase apolar, tem uma diferença de eletronegatividade de 0,35.

Tabela 10.4* Eletronegatividades de Pauling

Elemento	χ_P
H	2,2
C	2,6
N	3,0
O	3,4
F	4,0
Cl	3,2
Cs	0,79

*Mais valores são apresentados na *Seção de dados* no final deste volume.

O espectroscopista Robert Mulliken propôs outra definição de eletronegatividade. Ele argumentou que um elemento provavelmente seria muito eletronegativo se tivesse energia de ionização elevada (de modo que fosse difícil liberar elétrons) e uma afinidade eletrônica também elevada (de modo que fosse energeticamente favorável capturar elétrons). A **escala de eletronegatividade de Mulliken** é, portanto, baseada na definição

$$\chi_M = \tfrac{1}{2}(I + E_{ae}) \qquad [10.25]$$

Definição de eletronegatividade de Mulliken

na qual I é a energia de ionização do elemento e E_{ae} é a afinidade eletrônica (ambas em elétrons-volt). As duas escalas de eletronegatividades, a de Mulliken e a de Pauling, têm, aproximadamente, a mesma sequência. Uma relação razoavelmente confiável entre as duas é

$$\chi_P = 1{,}35\chi_M^{1/2} - 1{,}37 \qquad (10.26)$$

(c) O princípio variacional

Uma maneira mais sistemática de discutir a polaridade de uma ligação e de encontrar os coeficientes na combinação linear usada para construir os orbitais moleculares é a proporcionada pelo **princípio variacional**:

> Se uma função de onda arbitrária é usada para calcular a energia, o valor calculado nunca é menor que o da energia verdadeira.

Princípio variacional

Este princípio é a base de todos os cálculos modernos de estrutura molecular (Seção 10.7). A função de onda arbitrária é denominada **função de onda hipotética**. O princípio afirma que, se variarmos os coeficientes na função de onda hipotética até atingir a energia mais baixa (pelo cálculo do valor esperado do hamiltoniano para cada função de onda), os coeficientes assim calculados serão os melhores. Podemos obter uma energia ainda mais baixa com outras funções de onda mais complicadas (por exemplo, tomando a combinação linear de diversos orbitais atômicos de cada átomo), mas o orbital molecular que se construiu, com o dado conjunto de orbitais atômicos tomado como **base**, é o melhor que se pode ter (por ser o de energia mínima).

O método pode ser ilustrado com a função de onda hipotética da Eq. 10.23. veremos, na *Justificativa* seguinte, que os coeficientes são dados pela resolução das duas **equações seculares**

$$(\alpha_A - E)c_A + (\beta - ES)c_B = 0 \qquad (1027a)$$

$$(\beta - ES)c_A + (\alpha_B - E)c_B = 0 \qquad (10.27b)$$

O parâmetro α é denominado **integral coulombiana**. É interpretado como a energia do elétron ao ocupar A (símbolo α_A) ou B (símbolo α_B) e é negativo. Em uma molécula

Um breve comentário

A denominação "secular" é de origem latina e vem da astronomia, na qual as mesmas equações aparecem na análise da acumulação lenta (secular) das modificações das órbitas planetárias.

diatômica homonuclear, $\alpha_A = \alpha_B$. O parâmetro β é denominado **integral de ressonância** (por motivos clássicos). Ele é nulo quando os orbitais não se sobrepõem, e nos comprimentos de equilíbrio das ligações é normalmente negativo.

Justificativa 11.3 *O princípio variacional aplicado a uma molécula diatômica heteronuclear*

A função de onda hipotética da Eq. 10.23 é real, mas não está normalizada, pois os coeficientes podem assumir valores arbitrários. Podemos escrever $\psi^* = \psi$, mas não $\int \psi^2 \mathrm{d}\tau = 1$. Quando uma função de onda não está normalizada, substituímos a expressão

$$\langle \Omega \rangle = \int \psi^* \hat{\Omega} \psi \, \mathrm{d}\tau$$

por

$$\langle \Omega \rangle = \int (N\psi^* \hat{\Omega} N\psi)\mathrm{d}\tau = \frac{\int \psi^* \hat{\Omega} \psi \, \mathrm{d}\tau}{\int \psi^* \psi \, \mathrm{d}\tau}$$

(Na segunda igualdade, usamos a Eq. 7.19 para cada N.) Neste caso, a energia da função de onda hipotética é o valor esperado do operador energia (o hamiltoniano, $\hat{H}$) e escrevemos:

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi \, \mathrm{d}\tau}{\int \psi^* \psi \, \mathrm{d}\tau} \qquad (10.28)$$

Devemos agora procurar os valores dos coeficientes na função hipotética que tornem mínimo o valor de E. Este é um problema bem conhecido do cálculo e é resolvido determinando-se os coeficientes para os quais

$$\frac{\partial E}{\partial c_A} = 0 \qquad \frac{\partial E}{\partial c_B} = 0$$

A primeira etapa é exprimir as duas integrais na Eq. 10.28 em termos dos coeficientes. O denominador é

$$\int \psi^2 \mathrm{d}\tau = \int (c_A A + c_B B)^2 \, \mathrm{d}\tau = c_A^2 \int A^2 \, \mathrm{d}\tau + c_B^2 \int B^2 \, \mathrm{d}\tau + 2c_A c_B \int AB \, \mathrm{d}\tau$$

$$= c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S$$

pois os orbitais atômicos estão normalizados e a terceira integral é a integral de sobreposição S (Eq. 10.18). O numerador é

$$\int \psi \hat{H} \psi \, \mathrm{d}\tau = \int (c_A A + c_B B) \hat{H} (c_A A + c_B B) \, \mathrm{d}\tau$$

$$= c_A^2 \int A\hat{H}A \, \mathrm{d}\tau + c_B^2 \int B\hat{H}B \, \mathrm{d}\tau + c_A c_B \int A\hat{H}B \, \mathrm{d}\tau + c_A c_B \int B\hat{H}A \, \mathrm{d}\tau$$

Há algumas integrais complicadas nesta expressão, mas podemos combiná-las em parâmetros convenientes:

$$\alpha_A = \int A\hat{H}A \, \mathrm{d}\tau \qquad \alpha_B = \int B\hat{H}B \, \mathrm{d}\tau \qquad [10.29]$$

$$\beta = \int A\hat{H}B \, \mathrm{d}\tau = \int B\hat{H}A \, \mathrm{d}\tau \text{ (devido ao } \hat{H} \text{ ser hermitiano)}$$

Assim,

$$\int \psi \hat{H} \psi \, \mathrm{d}\tau = c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2c_A c_B \beta$$

A expressão completa de E é

$$E = \frac{c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2c_A c_B \beta}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S} \qquad (10.30)$$

Encontra-se o mínimo de E derivando-se a expressão em relação aos dois coeficientes e igualando-se as derivadas a zero. Depois do trabalho elementar de álgebra, obtemos

$$\frac{\partial E}{\partial c_A} = \frac{2\times(c_A\alpha_A - c_AE + c_B\beta - c_BSE)}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_Ac_BS}$$

$$\frac{\partial E}{\partial c_B} = \frac{2\times(c_B\alpha_B - c_BE + c_A\beta - c_ASE)}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_Ac_BS}$$

Para as derivadas se anularem, os numeradores das expressões anteriores têm que se anular. Ou seja, temos que determinar os valores de c_A e c_B que satisfazem às condições

$$c_A\alpha_A - c_AE + c_B\beta - c_BSE = (\alpha_A - E)c_A + (\beta - ES)c_B = 0$$

$$c_A\beta - c_ASE + c_B\alpha_B - c_BE = (\beta - ES)c_A + (\alpha_B - E)c_B = 0$$

que são as equações seculares (Eq. 10.27).

Para resolver as equações seculares de modo a obter os coeficientes precisamos da energia E do orbital. Como para qualquer sistema homogêneo de equações lineares, as equações seculares têm uma solução não nula se o **determinante secular**, o determinante dos coeficientes, for nulo; isto é, se

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{vmatrix} = (\alpha_A - E)(\alpha_B - E) - (\beta - ES)^2 = 0 \qquad (10.31)$$

Esta equação quadrática, que se expande em

$$(1 - S^2)E^2 + \{2\beta S - (\alpha_A + \alpha_B)\}E + (\alpha_A\alpha_B - \beta^2) = 0$$

tem duas raízes que dão as energias dos orbitais moleculares ligante e antiligante formados a partir dos orbitais atômicos:

$$E_\pm = \frac{\alpha_A + \alpha_B - 2\beta S \pm \{(\alpha_A + \alpha_B - 2\beta S)^2 - 4(1 - S^2)(\alpha_A\alpha_B - \beta^2)\}^{1/2}}{2(1 - S^2)} \qquad (10.32a)$$

Esta expressão se torna mais transparente em dois casos. Para *moléculas diatômicas homonucleares*, podemos fazer $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$ e obter

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \qquad E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \qquad (10.32b)$$

Moléculas diatômicas homonucleares

Para $\beta < 0$, E_+ é a solução de mais baixa energia. Para *moléculas diatômicas heteronucleares*, podemos fazer a aproximação de que $S = 0$ (simplesmente para termos uma expressão mais transparente) e obter

$$E_\pm = \tfrac{1}{2}(\alpha_A + \alpha_B) \pm \tfrac{1}{2}(\alpha_A - \alpha_B)\left\{1 + \left(\frac{2\beta}{\alpha_A - \alpha_B}\right)^2\right\}^{1/2} \qquad (10.32c)$$

Aproximação da sobreposição nula

• Uma breve ilustração

As energias de ionização dos elétrons H1s e F2p são 13,6 eV e 17,4 eV, respectivamente. Portanto, para calcular as energias dos orbitais ligante e antiligante do HF (usando os orbitais H1s e F2p como uma base) fazemos $\alpha_H = -13{,}6$ eV e $\alpha_F = -17{,}4$ eV. Tomamos $\beta = -1{,}0$ eV como um valor típico e $S = 0$. Substituindo estes valores na Eq. 10.32c, obtemos $E_+ = -17{,}6$ eV e $E_- = -13{,}4$ eV (como mostrado na Fig. 10.39). Se tivéssemos usado $S = 0{,}2$ (outro valor típico), a Eq. 10.32a daria $E_+ = -18{,}9$ eV e $E_- = -13{,}0$ eV. •

Exercício proposto 10.6 A energia de ionização do Cl é 13,1 eV; obtenha as energias dos orbitais σ na molécula de HCl usando $\beta = -1{,}0$ eV e $S = 0$.

[$E_- = -12{,}3$ eV, $E_+ = -14{,}4$ eV]

Um aspecto importante da Eq. 10.32c é o fato de que à medida que a diferença de energia $|\alpha_B - \alpha_A|$ entre os orbitais atômicos interagindo aumenta, os efeitos ligante e antiligante diminuem (Fig. 10.40). Assim, quando $|\alpha_B - \alpha_A| \gg 2|\beta|$, podemos fazer a aproximação $(1 + x)^{1/2} \approx 1 + \tfrac{1}{2}x$ e obter

$$E_+ \approx \alpha_A + \frac{\beta^2}{\alpha_A - \alpha_B} \qquad E_- \approx \alpha_B - \frac{\beta^2}{\alpha_A - \alpha_B} \qquad (10.33)$$

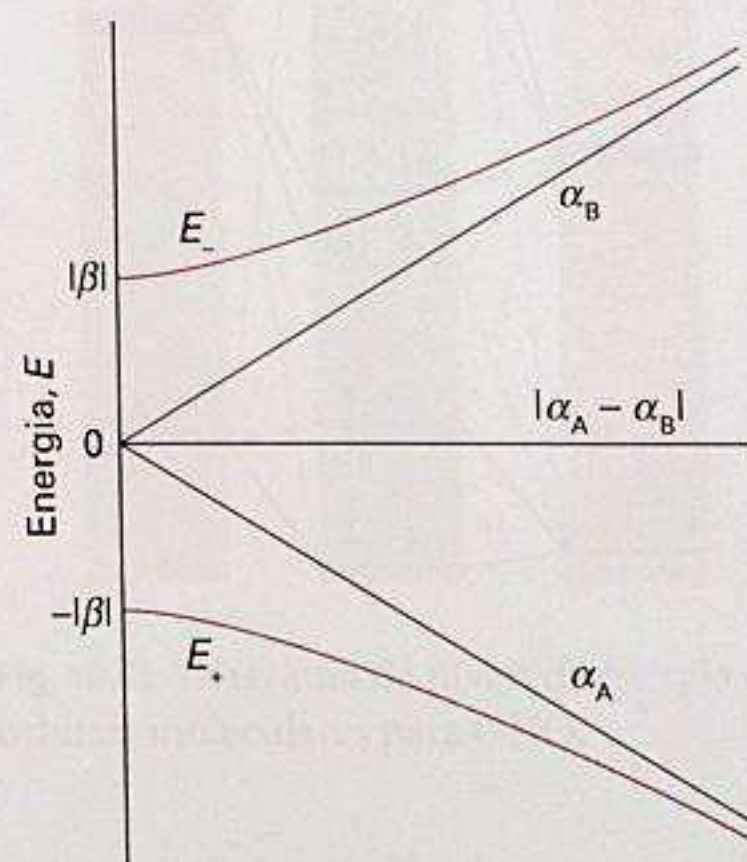



Fig. 10.40 Variação das energias dos orbitais moleculares com a separação de energia dos orbitais atômicos contribuintes.

Como estas expressões indicam, e como pode ser visto do gráfico, quando a diferença de energia é muito grande, as energias dos orbitais moleculares resultantes diferem apenas levemente das dos orbitais atômicos, o que implica serem pequenos os efeitos ligante e antiligante. Ou seja,

> Os efeitos ligante e antiligante mais fortes são obtidos quando os orbitais contribuintes tiverem energias muito semelhantes.

Critério de contribuição para um orbital

A diferença de energia entre os orbitais do caroço do átomo e os orbitais de valência é a justificativa para desprezar a contribuição dos orbitais do caroço para a ligação. Os orbitais do caroço de um átomo têm energias semelhantes às dos orbitais do caroço do outro átomo. Porém, a interação entre os caroços é, em grande parte, desprezível, pois a sobreposição entre eles (e, portanto, o valor de β) é muito pequena.

Os valores dos coeficientes na combinação linear da Eq. 10.22 são obtidos resolvendo-se as equações seculares usando-se as duas energias obtidas do determinante secular. A energia mais baixa, E_+, dá os coeficientes do orbital molecular ligante, e a energia mais alta, E_-, os coeficientes do orbital molecular antiligante. As equações seculares dão expressões para a razão entre os coeficientes. Assim, a primeira das equações seculares na Eq. 10.27a, $(\alpha_A - E)c_A + (\beta - ES)c_B = 0$, dá

$$c_B = -\left(\frac{\alpha_A - E}{\beta - ES}\right)c_A \qquad (10.34)$$

A função de onda deve, também, estar normalizada. Essa condição indica que devemos também garantir que

$$\int \psi^2\,d\tau = \int (c_A A + c_B B)^2\,d\tau = c_A^2\int A^2 d\tau + c_B^2\int B^2 d\tau + 2c_A c_B\int AB\,d\tau \qquad (10.35)$$

$$= c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S = 1$$

Quando a relação precedente é substituída nesta expressão, obtemos

$$c_A = \frac{1}{\left\{1 + \left(\frac{\alpha_A - E}{\beta - ES}\right)^2 - 2S\left(\frac{\alpha_A - E}{\beta - ES}\right)\right\}^{1/2}} \qquad (10.36)$$

que, juntamente com a Eq. 10.32a, dá expressões explícitas para os coeficientes, desde que façamos a substituição dos valores apropriados de $E = E_\pm$, obtidos previamente. Como antes, esta expressão torna-se mais transparente em dois casos. Primeiro, para uma molécula diatômica homonuclear, com $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$ e $E_\pm$ dada pela Eq. 10.32b, encontramos

Molécula diatômica homonuclear

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \qquad c_A = \frac{1}{\{2(1+S)\}^{1/2}} \qquad c_B = c_A \qquad (10.37a)$$

$$E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \qquad c_A = \frac{1}{\{2(1-S)\}^{1/2}} \qquad c_B = -c_A \qquad (10.37b)$$

Para uma molécula diatômica heteronuclear com $S = 0$, os coeficientes são dados por

Aproximação da sobreposição nula

$$c_A = \frac{1}{\left\{1 + \left(\frac{\alpha_A - E}{\beta}\right)^2\right\}^{1/2}} \qquad c_B = -\left(\frac{\alpha_A - E}{\beta}\right)c_A \qquad (10.38)$$

com os valores apropriados de $E = E_\pm$ obtidos da Eq. 10.32c.

• Uma breve ilustração

Vamos prosseguir com a *breve ilustração* precedente usando o HF. Com $\alpha_H = -13{,}6$ eV e $\alpha_F = -17{,}4$ eV, $\beta = -1{,}0$ eV e $S = 0$, as duas energias orbitais obtidas são $E_+ = -17{,}6$ eV e $E_- = -13{,}4$ eV. Quando esses valores são substituídos na Eq. 10.37, obtemos os seguintes coeficientes:

$$E_- = -13{,}4 \text{ eV} \qquad \psi_- = 0{,}97\chi_H - 0{,}24\chi_F$$

$$E_+ = -17{,}6 \text{ eV} \qquad \psi_+ = 0{,}24\chi_H + 0{,}97\chi_F$$

Veja como o orbital de energia mais baixa (o que tem a energia −17,6 eV) tem uma composição que provém mais do orbital F2p do que do H1s, enquanto o contrário ocorre no orbital de maior energia, no orbital antiligante. Se tivéssemos feito $S = 0{,}2$, teríamos encontrado

$$E_- = -13{,}0 \text{ eV} \qquad \psi_- = 0{,}88\chi_{\text{H}} + 0{,}32\chi_{\text{F}}$$

$$E_+ = -18{,}9 \text{ eV} \qquad \psi_+ = 0{,}51\chi_{\text{H}} - 0{,}97\chi_{\text{F}}$$

Não é mais possível interpretar os coeficientes como probabilidades de ocupação dos orbitais atômicos individuais, ou mesmo os seus sinais relativos, pois agora os orbitais da base não são ortogonais. •

Exercício proposto 10.7 A energia de ionização do Cl é 13,1 eV; ache a forma e as energias dos orbitais σ da molécula de HCl com $\beta = -1{,}0$ eV e $S = 0$.

[$\psi_- = -0{,}62\chi_{\text{H}} + 0{,}79\chi_{\text{Cl}}$; $\psi_+ = 0{,}79\chi_{\text{H}} + 0{,}62\chi_{\text{Cl}}$]

IMPACTO NA BIOQUÍMICA

I10.1 A reatividade bioquímica do O_2, N_2 e NO

Podemos agora investigar como os conceitos apresentados são aplicados em moléculas que desempenham um papel vital na bioquímica. Ao nível do mar, o ar contém aproximadamente 23,1% de O_2 e 75,5% de N_2 em massa. A teoria do orbital molecular prediz corretamente que o O_2 tem elétrons com spins desemparelhados, sendo, consequentemente, um componente reativo da atmosfera da Terra. Seu papel biológico mais importante é como agente oxidante. Por outro lado, o N_2, o maior componente do ar que respiramos, é tão estável (devido à ligação tripla que une os átomos) e não reativo que a *fixação de nitrogênio*, a redução do N_2 atmosférico a NH_3, está entre as reações bioquímicas termodinamicamente mais difíceis de serem realizadas, no sentido de requerer uma grande quantidade de energia proveniente do metabolismo. O processo consome tanta energia que apenas certas bactérias e *archaea* são capazes de realizá-lo, disponibilizando o nitrogênio inicialmente para as plantas e outros microrganismos, na forma de amônia. Apenas após a incorporação em aminoácidos pelas plantas é que o nitrogênio adota uma forma química que, quando consumida, pode ser usada por animais na síntese de proteínas e outras moléculas que contêm nitrogênio.

A reatividade do O_2, embora importante para a conversão de energia em sistemas biológicos, também cria sérios problemas fisiológicos. Durante o metabolismo, alguns elétrons reduzem o O_2 ao íon superóxido, O_2^- que deve ser eliminado para evitar danos aos componentes celulares. Há crescente evidência do envolvimento de espécies reativas do oxigênio (ROS), como O_2^-, H_2O_2 e ·OH (radical hidroxila), no mecanismo do envelhecimento e no desenvolvimento de doenças cardiovasculares, câncer, ataques cardíacos, doenças inflamatórias e outros problemas. Por essa razão, muito esforço tem sido realizado em estudos da bioquímica dos *antioxidantes*, substâncias que podem desativar os ROS diretamente ou estacionar o progresso do dano celular através de reações com radicais formados por processos iniciados por ROS. Exemplos importantes de antioxidantes são a vitamina C (ácido ascórbico), a vitamina E (α-tocoferol) e o ácido úrico.

O óxido nítrico (monóxido de nitrogênio, NO) é uma molécula pequena que se difunde rapidamente entre as células, transportando mensagens químicas que dão início a vários processos, como a regulação da pressão sanguínea, a inibição da regulação das plaquetas e a defesa contra a inflamação e ataques ao sistema imunológico. A Fig. 10.41 mostra o esquema de ligação do NO e ilustra algumas observações feitas sobre moléculas diatômicas heteronucleares. A configuração fundamental é $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^1$. Nos orbitais 3σ e 1π, predomina o átomo de O, que é o elemento mais eletronegativo. O orbital ocupado de mais alta energia é o 2π, que contém um elétron e tem mais caráter de N do que de O. Assim, o NO é um radical com um elétron desemparelhado que pode ser considerado como localizado mais no átomo de N do que no de O. O orbital desocupado de mais baixa energia é o 4σ, que também está predominantemente localizado no N. Como o NO é um radical, esperamos que seja reativo. Sua meia-vida é estimada em 1-5 s, de modo que ele precisa frequentemente ser sintetizado na célula. Como vimos anteriormente, há um preço bioquímico a ser pago pela reatividade de radicais biológicos.

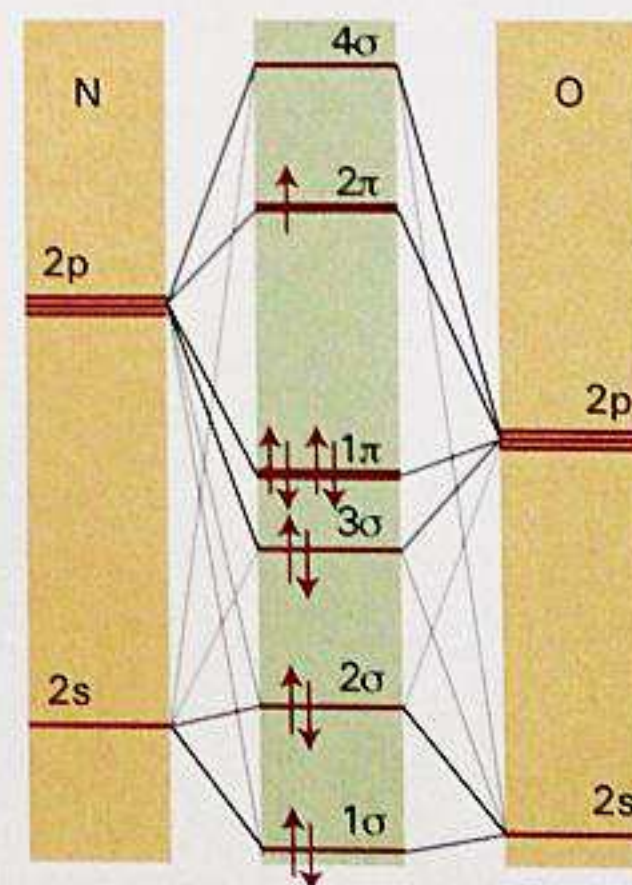



Fig. 10.41 Diagrama de níveis de energia de orbitais moleculares para o NO.

Orbitais moleculares de sistemas poliatômicos

Os orbitais moleculares das moléculas poliatômicas são construídos da mesma forma que os das moléculas diatômicas. A única diferença está no emprego de maior número

de orbitais atômicos para a construção dos orbitais moleculares das moléculas poliatômicas. Como nas moléculas diatômicas, os orbitais moleculares poliatômicos espalham-se por toda a molécula. Um orbital molecular tem a forma geral

$$\psi = \sum_o c_o \chi_o \quad (10.39)$$

Forma geral da CLOA

em que χ_o é um orbital atômico e a soma se estende sobre todos os orbitais de valência de todos os átomos da molécula. Para achar os coeficientes, devemos ter as equações seculares e o determinante secular, como nas moléculas diatômicas. Depois, resolvemos o determinante obtendo as energias, e com estas, nas equações seculares, calculamos os coeficientes dos orbitais atômicos em cada orbital molecular.

A principal diferença entre moléculas diatômicas e poliatômicas está na maior variedade de formas possíveis. Uma molécula diatômica é necessariamente linear, mas uma molécula triatômica, por exemplo, pode ser linear ou angular, com um ângulo de ligação característico. A forma de uma molécula poliatômica — a especificação dos comprimentos das ligações e dos ângulos das ligações — pode ser prevista pelo cálculo da energia total da molécula em diversas posições dos núcleos e pela identificação da configuração que corresponde à energia mais baixa.

10.6 Aproximação de Hückel

Pontos fundamentais (a) O método de Hückel ignora a sobreposição e as interações entre átomos que não são vizinhos. (b) Pode ser expresso de forma compacta pelo uso de matrizes. (c) A força de uma ligação p em sistemas conjugados é expressa pela energia de ligação p, pela energia de deslocalização e pela energia de formação da ligação p. (d) A estabilidade do benzeno se deve à geometria do anel e à elevada energia de deslocalização.

A teoria dos orbitais moleculares aborda moléculas grandes e também agregados extensos de átomos, como nos materiais sólidos. Inicialmente, analisaremos as moléculas conjugadas, nas quais se alternam ligações duplas e simples ao longo de uma cadeia de átomos de carbono. Embora a classificação de um orbital como σ ou π só seja estritamente válida nas moléculas lineares, ela também é usada para identificar a simetria local em relação ao eixo de uma certa ligação A–B.

Os diagramas dos níveis de energia dos orbitais moleculares π das moléculas conjugadas podem ser construídos mediante uma sequência de aproximações sugeridas por Erich Hückel em 1931. Nesta abordagem, os orbitais π são analisados separadamente dos orbitais σ, e estes constituem um esqueleto rígido que determina a forma geral da molécula. Todos os átomos de C são considerados equivalentes, de modo que as integrais coulombianas α dos orbitais atômicos, que contribuem para os orbitais π, são consideradas iguais. No eteno, por exemplo, admite-se que as ligações σ sejam fixas e procura-se determinar a energia da única ligação π e da sua antiligação correspondente.

(a) Eteno e os orbitais de fronteira

Os orbitais π são expressos como uma combinação linear dos orbitais atômicos (CLOA) C2p que são perpendiculares ao plano da molécula. No eteno, por exemplo, teríamos

$$\psi = c_A A + c_B B \quad (10.40)$$

em que A é um orbital C2p do átomo A, e assim sucessivamente. Depois determinamos os coeficientes e as energias pelo princípio variacional, como vimos na Seção 10.5. Isto é, temos que resolver o determinante secular que, no caso do eteno, é a Eq. 10.31 com $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (10.41)$$

As raízes deste determinante são dadas pela Eq. 10.32b. Num cálculo moderno, automatizado, todas as integrais de ressonância e de superposição são incluídas. Podemos, no entanto, ter uma indicação sobre o diagrama de níveis de energia do orbital molecular, com facilidade, se admitirmos as seguintes **aproximações de Hückel:**

1. Todas as integrais de sobreposição são nulas.
2. Todas as integrais de ressonância entre átomos que não sejam vizinhos são nulas.
3. Todas as integrais de ressonância remanescentes são iguais entre si (e iguais a β).

Aproximações de Hückel

É evidente que essas aproximações são bastante severas, mas permitem que se calcule pelo menos uma imagem geral dos níveis de energia do orbital molecular sem grande trabalho. Com as aproximações mencionadas, o determinante secular tem a seguinte estrutura:

1. Todos os elementos da diagonal principal são iguais a $\alpha - E$.
2. Todos os elementos fora da diagonal principal correspondentes a átomos vizinhos são iguais a β.
3. Todos os outros elementos são nulos.

Estas aproximações conduzem a

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = (\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0 \qquad (10.42)$$

As raízes desta equação são

$$E_{\pm} = \alpha \pm \beta \qquad (10.43)$$

O sinal + corresponde à combinação ligante (β é negativa) e o sinal − corresponde à combinação antiligante (Fig. 10.42). Vemos o efeito de desprezar a sobreposição comparando este resultado com o da Eq. 10.32b.

O princípio da estruturação leva então à configuração $1\pi^2$, pois cada átomo de carbono fornece um elétron para o sistema π. O **orbital molecular ocupado mais alto** (sigla inglesa HOMO) é o orbital 1π. O **orbital molecular não ocupado mais baixo** (sigla inglesa LUMO) é o orbital 2π (ou, como é algumas vezes representado, 2π*). Estes dois orbitais, em conjunto, constituem os **orbitais de fronteira** da molécula. Os orbitais de fronteira são importantes porque eles são os principais responsáveis por muitas das propriedades químicas e espectroscópicas da molécula. Por exemplo, podemos estimar que $2|\beta|$ é a energia da excitação $\pi^* \leftarrow \pi$ do eteno, a energia necessária para excitar um elétron do orbital 1π para o orbital 2π. A constante β frequentemente é considerada como um parâmetro ajustável. Um valor aproximado para ligações π formadas pela sobreposição de dois orbitais atômicos C2p é cerca de −2,4 eV (−230 kJ mol^{-1}).

Fig. 10.42 Níveis de energia dos orbitais moleculares de Hückel para o eteno. Dois elétrons ocupam o orbital π mais baixo.

(b) Formulação matricial do método de Hückel

A fim de tornar o método de Hückel mais sofisticado e mais facilmente aplicável a moléculas maiores, precisamos reformulá-lo em termos de matrizes e vetores (veja a *Revisão de matemática 6* que se segue a este capítulo). Já vimos que as equações seculares que devem ser resolvidas para um sistema de dois átomos têm a forma

$$(H_{AA} - E_i S_{AA})c_{i,A} + (H_{AB} - E_i S_{AB})c_{i,B} = 0 \qquad (10.44a)$$

$$(H_{BA} - E_i S_{BA})c_{i,A} + (H_{BB} - E_i S_{BB})c_{i,B} = 0 \qquad (10.44b)$$

em que o autovalor E_i corresponde a uma função de onda $\psi_i = c_{i,A}A + c_{i,B}B$. (Estas expressões generalizam a Eq. 10.27.) Existem dois orbitais atômicos, dois autovalores e duas funções de onda, de modo que existem dois pares de equações seculares, com o primeiro correspondendo a E_1 e ψ_1:

$$(H_{AA} - E_1 S_{AA})c_{1,A} + (H_{AB} - E_1 S_{AB})c_{1,B} = 0 \qquad (10.45a)$$

$$(H_{BA} - E_1 S_{BA})c_{1,A} + (H_{BB} - E_1 S_{BB})c_{1,B} = 0 \qquad (10.45b)$$

e o outro par correspondendo a E_2 e ψ_2:

$$(H_{AA} - E_2 S_{AA})c_{2,A} + (H_{AB} - E_2 S_{AB})c_{2,B} = 0 \qquad (10.45c)$$

$$(H_{BA} - E_2 S_{BA})c_{2,A} + (H_{BB} - E_2 S_{BB})c_{2,B} = 0 \qquad (10.45d)$$

Se introduzirmos as seguintes matrizes e vetores-coluna

$$H = \begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} \qquad S = \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix} \qquad c_i = \begin{pmatrix} c_{i,A} \\ c_{i,B} \end{pmatrix} \qquad (10.46)$$

então cada par de equações pode ser escrito na forma mais compacta

$$(H - E_i S)c_i = 0 \quad \text{ou} \quad Hc_i = Sc_i E_i \qquad (10.47)$$

Os dois conjuntos de equações como essas (com $i = 1$ e 2) podem ser combinados em uma única equação matricial introduzindo-se as matrizes

$$c = (c_1 \quad c_2) = \begin{pmatrix} c_{1,A} & c_{2,A} \\ c_{1,B} & c_{2,B} \end{pmatrix} \qquad E = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix} \qquad (10.48)$$

o que permite exprimir todas as quatro equações na Eq. 10.45 por uma única expressão

$$Hc = ScE \tag{10.49}$$

Exercício proposto 10.8 Mostre, fazendo as operações matriciais necessárias, que a Eq. 10.49 é uma representação de todas as quatro equações na Eq. 10.45.

Na aproximação de Hückel, $H_{AA} = H_{BB} = \alpha$, $H_{AB} = H_{BA} = \beta$, e desprezamos a sobreposição, fazendo $S = 1$, a matriz unitária (com 1 na diagonal e 0 em todas as outras posições). Assim,

$$Hc = cE$$

Neste ponto, multiplicamos esta equação à esquerda pela matriz inversa c^{-1} e usando $c^{-1}c = 1$, obtemos

$$c^{-1}Hc = E \tag{10.50}$$

Ou seja, para obter os autovalores E_i temos que encontrar uma transformação que leve H à forma diagonal. Este procedimento é denominado **diagonalização da matriz.** Os elementos da diagonal correspondem então aos autovalores E_i e as colunas da matriz c que levam a esta diagonalização são os coeficientes dos membros da **base**, o conjunto de orbitais atômicos usados no cálculo, e dando, portanto, a composição dos orbitais moleculares.

3 Butadieno

Exemplo 10.3 *Obtenção dos orbitais moleculares por diagonalização de uma matriz*

Construa e resolva as equações matriciais para os orbitais π do butadieno (3) na aproximação de Hückel.

Método As matrizes para este sistema de quatro átomos têm dimensão quatro. Despreze a sobreposição e construa a matriz H usando os parâmetros α e β de Hückel. Obtenha a matriz c que diagonaliza H: para esta etapa, use um programa matemático. Detalhes podem ser encontrados na *Revisão de matemática 6*.

Solução

$$H = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & H_{14} \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} & H_{24} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} & H_{34} \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44} \end{pmatrix} \overset{\text{aproximação de Hückel}}{=} \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

Escrevemos esta matriz como

$$H = \alpha 1 + \beta \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

porque a maioria dos programas matemáticos podem tratar apenas de matrizes numéricas. A forma diagonalizada da segunda matriz é

$$\beta \begin{pmatrix} +1{,}62 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & +0{,}62 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -0{,}62 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1{,}62 \end{pmatrix}$$

Assim, concluímos que a matriz do hamiltoniano diagonalizada é

$$E = \begin{pmatrix} \alpha + 1{,}62\beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha + 0{,}62\beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha - 0{,}62\beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha - 1{,}62\beta \end{pmatrix}$$

A matriz que realiza a diagonalização é

$$c = \begin{pmatrix} 0{,}372 & 0{,}602 & 0{,}602 & -0{,}372 \\ 0{,}602 & 0{,}372 & -0{,}372 & 0{,}602 \\ 0{,}602 & -0{,}372 & -0{,}372 & -0{,}602 \\ 0{,}372 & -0{,}602 & 0{,}602 & 0{,}372 \end{pmatrix}$$

em que cada coluna dá os coeficientes dos orbitais atômicos para o correspondente orbital molecular. Concluímos que as energias e os orbitais moleculares são

$$E_1 = \alpha + 1{,}62\beta \qquad \psi_1 = 0{,}372\chi_A + 0{,}602\chi_B + 0{,}602\chi_C + 0{,}372\chi_D$$
$$E_2 = \alpha + 0{,}62\beta \qquad \psi_2 = 0{,}602\chi_A + 0{,}372\chi_B - 0{,}372\chi_C - 0{,}602\chi_D$$
$$E_3 = \alpha - 0{,}62\beta \qquad \psi_3 = 0{,}602\chi_A - 0{,}372\chi_B - 0{,}372\chi_C + 0{,}602\chi_D$$
$$E_4 = \alpha - 1{,}62\beta \qquad \psi_4 = -0{,}372\chi_A + 0{,}602\chi_B - 0{,}602\chi_C + 0{,}372\chi_D$$

nas quais os orbitais atômicos C2p são representados por $\chi_A, \ldots, \chi_D$. Observe que os orbitais são ortogonais e, com a sobreposição desprezada, normalizados.

Exercício proposto 10.9 Repita o exercício para o radical alila, $\cdot CH_2{-}CH{=}CH_2$.
[$E = \alpha + 1{,}41\beta, \alpha, \alpha - 1{,}41\beta$; $\psi_1 = 0{,}500\chi_A + 0{,}707\chi_B + 0{,}500\chi_C$, $\psi_2 = 0{,}707\chi_A - 0{,}707\chi_C$, $\psi_3 = 0{,}500\chi_A - 0{,}707\chi_B + 0{,}500\chi_C$]

(c) Butadieno e energia de ligação do elétron π

Vimos no Exemplo 10.3 que as energias dos quatro OM-CLOA do butadieno são

$$E = \alpha \pm 1{,}62\beta, \qquad \alpha \pm 0{,}62\beta \tag{10.51}$$

Estes orbitais e as respectivas energias aparecem na Fig. 10.43. Observe que, quanto maior o número de nós internucleares, mais elevada é a energia do orbital. Há quatro elétrons para acomodar, de modo que a configuração do estado fundamental é $1\pi^2 2\pi^2$. Os orbitais de fronteira do butadieno são o orbital 2π (que é o HOMO, em grande parte, ligante) e o orbital 3π (que é o LUMO, em grande parte, antiligante). "Em grande parte ligante" significa que o orbital tem interações ligantes e antiligantes com os seus vizinhos, mas os efeitos ligantes predominam sobre os antiligantes. "Em grande parte antiligante" significa a predominância dos efeitos antiligantes.

Um importante aspecto aparece quando calculamos a **energia de ligação do elétron π**, E_π, que é a soma das energias de cada elétron π, e a comparamos com a que encontramos no eteno. Esta energia total no eteno é

$$E_\pi = 2(\alpha + \beta) = 2\alpha + 2\beta$$

No butadieno é

$$E_\pi = 2(\alpha + 1{,}62\beta) + 2(\alpha + 0{,}62\beta) = 4\alpha + 4{,}48\beta$$

Portanto, a energia da molécula do butadieno está $0{,}48\beta$ (cerca de 110 kJ mol^{-1}) mais baixa do que a soma das duas ligações π separadas. Esta energia extra de estabilização num sistema conjugado é denominada **energia de deslocalização** da molécula.

Uma grandeza intimamente relacionada é a **energia de formação da ligação π**, $E_{f\pi}$, a energia liberada quando uma ligação π é formada. Como a contribuição de α é a mesma, tanto na molécula como nos átomos, podemos obter a energia de formação da ligação π através da energia de ligação do elétron π escrevendo

$$E_{f\pi} = E_\pi - N_C\alpha \tag{10.52}$$

Definição de energia de formação da ligação π

em que N_C é o número de átomos de carbono na molécula. Por exemplo, a energia de formação da ligação π no butadieno é $4{,}48\beta$.

4π α − 1,62 β
3π α − 0,62 β
C2p
2π α + 0,62 β
1π α + 1,62 β

Fig. 10.43 Níveis de energia dos orbitais moleculares do butadieno, segundo Hückel, com a vista de topo dos orbitais π correspondentes. Os quatro elétrons p (um de cada C) ocupam os dois orbitais π mais baixos. Observe que os orbitais são deslocalizados.

Exemplo 10.4 *Estimativa da energia de deslocalização*

Use a aproximação de Hückel para determinar as energias dos orbitais π do ciclobutadieno e estime a energia de deslocalização.

Método Monta-se o determinante secular com a mesma base utilizada para o butadieno, mas sem esquecer que os átomos A e D são agora vizinhos também. Depois, calculam-se as raízes da equação secular e a energia total de ligação dos elétrons π. Para obter uma estimativa da energia de deslocalização, subtrai-se da energia total de ligação dos elétrons π a energia de duas ligações π.

Resposta A matriz do hamiltoniano é

$$H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

A diagonalização fornece para as energias dos orbitais os valores

$$E = \alpha + 2\beta, \quad \alpha, \quad \alpha, \quad \alpha - 2\beta$$

É preciso acomodar quatro elétrons. Dois deles ocupam o orbital mais baixo (de energia $\alpha + 2\beta$), e outros dois ocupam os orbitais duplamente degenerados (de energia α). A energia total é então $4\alpha + 4\beta$. Duas ligações π isoladas teriam a energia de $4\alpha + 4\beta$; portanto, neste caso, a energia de deslocalização é nula.

Exercício proposto 10.10 Repita o cálculo para o benzeno (use um *software*!).

[Veja a subseção a seguir]

(d) Benzeno e a estabilidade dos aromáticos

O exemplo mais notável de que a deslocalização da energia confere uma estabilidade extra à molécula é o do benzeno e das moléculas aromáticas com estrutura benzênica. É comum descrever a ligação no benzeno numa mistura de termos de ligação de valência e de orbitais moleculares, com uma linguagem tipicamente de ligação de valência usada para descrever seu esqueleto σ e uma linguagem de orbital molecular usada para descrever seus elétrons π.

Inicialmente, a descrição da ligação de valência. Os seis átomos de C são imaginados como hibridizados em sp^2, com um orbital 2p não hibridizado perpendicular ao plano dos outros orbitais. Um átomo de H liga-se por uma sobreposição (Csp^2,H1s) a cada átomo de C e os orbitais híbridos restantes se sobrepõem ordenadamente, formando um hexágono regular de átomos de carbono (Fig. 10.44). O ângulo interno do hexágono regular é de 120°, de modo que a hibridização em sp^2 é perfeitamente apropriada para formar as ligações σ. Vemos que a forma hexagonal do benzeno permite a obtenção de um esqueleto σ sem tensões nas ligações.

Fig. 10.44 O esqueleto σ do benzeno é formado pela sobreposição dos híbridos Csp^2, que se ajustam, sem tensões, num arranjo hexagonal.

Vejamos agora a descrição dos orbitais moleculares. Os seis orbitais C2p se superpõem e constituem seis orbitais π que se estendem sobre o anel. As respectivas energias são calculadas, com as aproximações de Hückel, pela diagonalização da matriz hamiltoniana

$$H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix} = \alpha 1 + \beta \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Um breve comentário

A forma simples dos autovalores na Eq. 10.53 sugere que há uma forma mais direta de determiná-los do que usando um programa matemático. Este é, de fato, o caso, pois argumentos de simetria do tipo descrito no Capítulo 11 (Vol. 2) mostram que a matriz 6 × 6 pode ser fatorada em duas matrizes 1 × 1 e duas 2 × 2, que são mais fáceis de se tratar.

As energias OM, os autovalores desta matriz, são simplesmente

$$E = \alpha \pm 2\beta, \alpha \pm \beta, \alpha \pm \beta \tag{10.53}$$

como mostra a Fig. 10.45. Os orbitais foram identificados por símbolos de simetria que serão explicados no Capítulo 11 (Vol. 2). Observe que o orbital de energia mais baixa é ligante entre todos os átomos vizinhos, e o de energia mais alta é antiligante entre cada

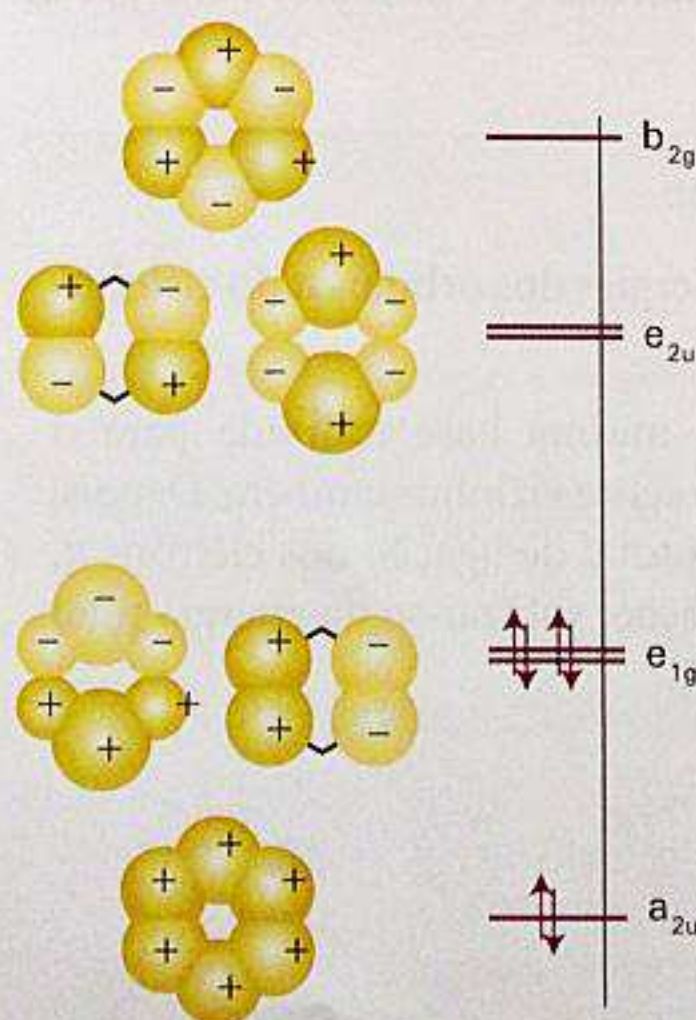



Fig. 10.45 Os orbitais de Hückel do benzeno e os níveis de energia correspondentes. As identificações de simetria estão explicadas no Capítulo 11 (Vol. 2). O caráter ligante ou antiligante dos orbitais deslocalizados se reflete no número de nós entre os átomos. No estado fundamental, somente estão ocupados os orbitais ligantes.

par de vizinhos. Os orbitais intermediários são uma mistura do caráter ligante, não ligante e antiligante entre os átomos vizinhos.

Aplicamos agora o princípio da estruturação ao sistema π. Há seis elétrons para acomodar (um para cada átomo de C), de forma que os três orbitais mais baixos (a_{2u} e o par e_{1g} duplamente degenerado) ficam completamente ocupados, levando à configuração $a_{2u}^2e_{1g}^4$ para o estado fundamental. É importante ressaltar que os únicos orbitais ocupados têm caráter ligante predominante.

A energia dos elétrons π do benzeno é

$$E_\pi = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta$$

Se ignorássemos a deslocalização e imaginássemos a molécula como tendo três ligações π isoladas, a energia dos elétrons seria somente de $3(2\alpha + 2\beta) = 6\alpha + 6\beta$. A energia de deslocalização é, portanto, de $2\beta \approx -460$ kJ mol^{-1}, bastante mais considerável do que a do butadieno. A energia de formação da ligação π no benzeno é 8β.

Essas considerações sugerem que a estabilidade aromática pode ser atribuída a duas contribuições principais. A primeira é a forma do hexágono regular do esqueleto da molécula, ideal para a formação de fortes ligações σ. Cada ligação σ está relaxada, sem sofrer tensões. A segunda são os orbitais que acomodam todos os elétrons em orbitais ligantes, proporcionando energia de deslocalização elevada.

10.7 Química computacional

Pontos fundamentais **(a) As equações de Hartree-Fock são versões da equação de Schrödinger baseadas na ocupação de orbitais moleculares individuais por elétrons. As equações de Roothaan são versões dessas equações baseadas em orbitais moleculares sendo expressos como combinações lineares de orbitais atômicos. (b) Cálculos semiempíricos aproximam integrais estimando-as através de dados empíricos; métodos *ab initio* calculam todas as integrais numericamente. (c) A teoria do funcional da densidade utiliza equações baseadas na densidade eletrônica, em vez da própria função de onda.**

Um breve comentário

As seções seguintes fornecem uma pequena introdução. Uma explicação mais completa com exemplos detalhados será encontrada no Capítulo 6 do livro *Quanta, matéria e mudança* (LTC, 2011).

As aproximações severas do método de Hückel são agora fáceis de evitar, utilizando-se diversos programas computacionais que podem ser usados não somente para calcular as formas e as energias dos orbitais moleculares, mas também para predizer com exatidão razoável a estrutura e a reatividade das moléculas. O tratamento completo da estrutura eletrônica molecular recebeu muita atenção por parte dos químicos e se tornou uma pedra fundamental da pesquisa química moderna.

(a) As equações de Hartree-Fock

Começamos por escrever a função de onda polieletrônica como um produto de funções de onda de um elétron:

$$\Psi = \psi_a^\alpha(1)\psi_a^\beta(2)\ldots\psi_z^\beta(N_e)$$

Esta é a função de onda para uma molécula de N_e elétrons com camadas fechadas, na qual o elétron 1 ocupa o orbital molecular ψ_a com spin α, o elétron 2 ocupa o orbital ψ_a com spin β, e assim por diante. Entretanto, a função de onda deve satisfazer o princípio de Pauli e trocar de sinal sob a permutação de qualquer par de elétrons. Para que isso aconteça, escrevemos a função de onda como uma soma de todas as possíveis permutações, com o sinal apropriado:

$$\Psi = \psi_a^\alpha(1)\psi_a^\beta(2)\ldots\psi_z^\beta(N_e) - \psi_a^\alpha(2)\psi_a^\beta(1)\ldots\psi_z^\beta(N_e) + \cdots$$

Existem $N_e!$ termos nesta soma, que pode ser escrita como um determinante de Slater semelhante ao que foi usado na descrição dos átomos polieletrônicos (Seção 9.4b):

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N_e!}}\begin{vmatrix} \psi_a^\alpha(1) & \psi_a^\beta(1) & \cdots & \cdots & \psi_z^\beta(1) \\ \psi_a^\alpha(2) & \psi_a^\beta(2) & \cdots & \cdots & \psi_z^\beta(2) \\ \vdots & \vdots & & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & & \vdots \\ \psi_a^\alpha(N_e) & \psi_a^\beta(N_e) & \cdots & \cdots & \psi_z^\beta(N_e) \end{vmatrix} \qquad (10.54)$$

Um determinante de Slater

em que o fator inicial garante a normalização da função se os orbitais moleculares componentes estiverem normalizados.

Quando a função de onda expressa por esse determinante é combinada com o princípio variacional (Seção 10.5c), obtém-se que as funções de onda ótimas, aquelas que

tornam a energia do sistema a mais baixa possível, devem satisfazer a uma versão moderna da equação de Schrödinger, que é escrita como um conjunto de **equações de Hartree-Fock**:

$$f_1\psi_m(1) = \varepsilon_m \psi_m(1) \quad \text{Equações de Hartree-Fock} \qquad (10.55)$$

para cada orbital molecular ψ_m. O **operador de Fock**, f_1, contém termos que expressam matematicamente (veja a *Informação adicional 10.1*):

- a energia cinética do elétron em ψ_m;
- a energia potencial de interação entre o elétron em ψ_m e os núcleos da molécula;
- as interações repulsivas entre o elétron em ψ_m e os demais elétrons na molécula;
- os efeitos da correlação de spin entre os elétrons na molécula.

Como o operador de Fock inclui os efeitos de todos os outros elétrons sobre o elétron 1, a sua forma detalhada depende das funções de onda desses elétrons. Assim, temos que fornecer uma forma inicial para essas funções de onda, usá-las na definição do operador de Fock e resolver as equações de Hartree-Fock. O processo é então repetido usando-se as funções de onda recém-encontradas até que cada ciclo de cálculos deixe as energias e funções de onda inalteradas, dentro de um certo critério. Esta é a origem do termo **campo autoconsistente** (em inglês, SCF) para este tipo de procedimento.

Para resolver as equações de Hartree-Fock, os orbitais moleculares são expressos como combinações lineares de N_b orbitais atômicos χ_o (ou seja, N_b é o tamanho da base), para os quais, por simplicidade, serão considerados reais, e escrevemos:

$$\psi_m = \sum_{o=1}^{N_b} c_{om}\chi_o \quad \text{Uma CLOA geral} \qquad (10.56)$$

Para uma dada base, "resolver as equações de Hartree-Fock para ψ_m" agora corresponde a determinar os valores dos coeficientes c_{om}. Como mostramos na *Informação adicional 10.1*, o uso de uma combinação linear deste tipo leva a um conjunto de equações que pode ser expresso numa forma matricial denominada **equações de Roothaan**:

$$Fc = Sc\boldsymbol{\varepsilon} \quad \text{Equações de Roothaan} \qquad (10.57)$$

em que F é a matriz formada a partir do operador de Fock com elementos $F_{ab} = \int \chi_a(1) f_1 \chi_b(1)\mathrm{d}\tau_1$, S é a matriz das integrais de superposição, com elementos $S_{ab} = \int \chi_a(1)\chi_b(1)\mathrm{d}\tau_1$, e c e $\boldsymbol{\varepsilon}$ são matrizes formadas a partir dos coeficientes orbitais c_{om} e das energias orbitais ε_m, respectivamente. A semelhança entre a Eq. 10.57 e a Eq. 10.49 ($Hc = ScE$) deve ser observada.

(b) Métodos semiempíricos e métodos *ab initio*

Há duas principais estratégias para continuar os cálculos a partir deste ponto. Nos **métodos semiempíricos**, muitas das integrais são estimadas mediante dados da espectroscopia ou de propriedades físicas, como as energias de ionização, adotando-se uma série de regras que permitem anular certas integrais. Vimos este procedimento em uma forma primitiva quando identificamos a integral α na Eq. 10.32 com o negativo da energia de ionização de um átomo (veja a *breve ilustração* que se segue a essa equação). Nos **métodos *ab initio***, procura-se calcular qualquer integral que apareça nas matrizes de Fock e de sobreposição. Os dois procedimentos envolvem grande carga de computação, daí os químicos teóricos, juntamente com os criptógrafos e os meteorologistas, serem os maiores usuários dos computadores rápidos.

Mostramos, na *Informação adicional 10.1*, que a matriz de Fock tem elementos que consistem em integrais da forma

$$(AB|CD) = j_0 \int A(1)B(1)\frac{1}{r_{12}}C(2)D(2)\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2 \qquad (10.58)$$

em que A, B, C e D são orbitais atômicos que podem estar, em geral, centrados em núcleos diferentes. Pode-se perceber que, se há algumas dezenas de orbitais atômicos usados na formação dos orbitais moleculares, haverá dezenas de milhares de integrais dessa forma a calcular (o número de integrais aumenta com a quarta potência do número de orbitais atômicos na base). Algum esquema de aproximação se torna necessário.

Uma aproximação bastante severa usada nos primeiros dias da química computacional é a do **completo abandono da sobreposição diferencial** (sigla em inglês CNDO), na qual todas as integrais são nulas, a menos que A e B sejam os mesmos orbitais centrados num mesmo núcleo, e o mesmo para C e D. As integrais que sobrevivem são então ajustadas até que os níveis de energia estejam em boa concordância com os resultados experimentais, ou que a entalpia de formação calculada para um composto concorde com o valor experimental. Os métodos semiempíricos mais recentes fazem simplificações menos rigorosas sobre o abandono de integrais, mas são todos descendentes da técnica primitiva do CNDO. Estes procedimentos são agora acessíveis em programas comerciais e podem ser usados com muito pouco conhecimento detalhado do método de cálculo empregado. Os programas também têm saídas gráficas sofisticadas que possibilitam a análise da forma dos orbitais e da distribuição de cargas elétricas nas moléculas. Esta distribuição é importante, por exemplo, para verificar se uma certa molécula irá ou não unir-se a certo sítio ativo numa enzima.

Também existem programas comerciais para cálculos *ab initio*. O problema, neste caso, é o de estimar, com a maior eficiência possível, milhares de integrais da forma $(AB|CD)$. Esta tarefa é grandemente facilitada quando se exprimem os orbitais atômicos usados na combinação linear inicial como combinações lineares de orbitais gaussianos. Um **orbital do tipo gaussiano** (sigla em inglês GTO) é uma função da forma $e^{-\zeta r^2}$. A vantagem de um orbital do tipo gaussiano sobre os orbitais exatos (que para sistemas hidrogenoides são proporcionais a $e^{-\zeta r}$) é que o produto de duas funções gaussianas é também uma função gaussiana que está entre os centros das duas funções que se multiplicam (Fig. 10.46). Desta maneira, as integrais com quatro centros que figuram na Eq. 10.58 transformam-se em integrais com dois centros da forma

$$(AB|CD) = j_0 \int X(1)\frac{1}{r_{12}}Y(2)\,d\tau_1 d\tau_2 \qquad (10.59)$$

em que X é a gaussiana correspondente ao produto AB, e Y a gaussiana correspondente a CD. As integrais com esta forma são muito mais fáceis e mais rápidas de calcular numericamente do que as integrais originais, com quatro centros. Embora seja necessário maior número de orbitais do tipo gaussiano para simular os orbitais atômicos, consegue-se aumento global significativo na velocidade de computação.

G1
G1G2 (amplificada)
G2
$y(x)$
x

Fig. 10.46 O produto de duas funções gaussianas (curvas púrpuras) é também uma função gaussiana, que fica localizada entre as duas gaussianas contribuintes.

• Uma breve ilustração

Consideremos um sistema "homonuclear" unidimensional, com gaussianas da forma e^{-ax^2} localizadas em 0 e R. Então, uma das integrais que devem ser calculadas inclui o termo

$$\chi_A(1)\chi_B(1) = e^{-ax^2}e^{-a(x-R)^2} = e^{-2ax^2+2axR-aR^2}$$

A seguir notamos que $-2a(x-\frac{1}{2}R)^2 = -2ax^2 + 2axR - \frac{1}{2}aR^2$; logo, podemos escrever

$$\chi_A(1)\chi_B(1) = e^{-2a(x-\frac{1}{2}R)^2-\frac{1}{2}aR^2} = e^{-2a(x-\frac{1}{2}R)^2}e^{-\frac{1}{2}aR^2}$$

que é proporcional a uma única gaussiana centrada no ponto médio da distância internuclear. •

(c) Teoria do funcional da densidade

Uma técnica que ganhou considerável fundamentação nos últimos anos, tornando-se uma das técnicas mais amplamente utilizadas nos cálculos de estrutura molecular, é a **teoria do funcional da densidade** (sigla em inglês DFT). Suas vantagens incluem um menor esforço computacional, consumindo menos tempo de computação e, em alguns casos (particularmente em complexos de metais-d), um melhor acordo com os valores experimentais que o obtido por procedimentos baseados no método Hartree-Fock.

O foco central da DFT é na densidade eletrônica, ρ, em vez da função de onda ψ. O termo "funcional" que aparece no nome vem do fato de a energia de uma molécula ser uma função da densidade eletrônica, representada por $E[\rho]$; a densidade eletrônica, por sua vez, é uma função da posição, $\rho(r)$, e, em matemática, uma função de uma função é denominada um *funcional*. Os orbitais ocupados são usados para construir a densidade eletrônica a partir da expressão

$$\rho(r) = \sum_m |\psi_m(r)|^2 \qquad \text{Densidade de probabilidade eletrônica} \qquad (10.60)$$

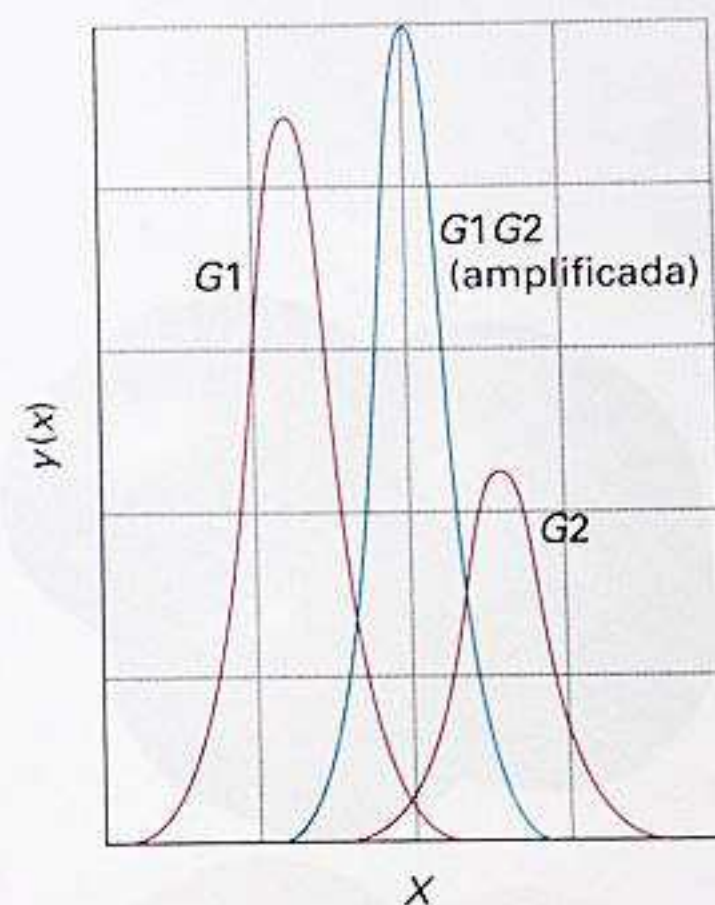



Fig. 10.47 Representações diversas de uma superfície de isodensidade do etanol: (a) como uma superfície sólida; (b) como uma superfície transparente; e (c) como uma malha.

δ− δ+

Fig. 10.48 Um diagrama elpot do etanol; a molécula tem a mesma orientação que na Fig. 10.47. Regiões em vermelho são de potencial relativo negativo, e em azul, de potencial relativo positivo (como em $^{\delta-}$O–H$^{\delta+}$).

e são calculados pelas **equações de Kohn-Sham**, que se assemelham às equações de Hartree-Fock, exceto por um termo V_{XC}, o **potencial de troca-correlação**:

$$\left\{h_1 + j_0\int \frac{\rho(2)}{r_{12}}\mathrm{d}\tau_2 + V_{XC}(1)\right\}\psi_m(1) = \varepsilon_m\psi_m(1) \quad \text{Equações de Kohn-Sham} \quad (10.61)$$

O primeiro termo à esquerda é a energia cinética convencional de um elétron mais a contribuição para a energia potencial; o segundo termo é a energia de repulsão entre os elétrons 1 e 2. O desafio da DFT é construir o potencial de troca-correlação, e os químicos computacionais usam diversas expressões para V_{XC}.

As equações de Kohn-Sham são resolvidas por processo iterativo e autoconsistente. Inicialmente imaginamos uma forma para a densidade eletrônica. Para esta etapa, é comum utilizarmos uma sobreposição de densidades eletrônicas atômicas. A seguir, as equações de Kohn-Sham são resolvidas para obtermos um conjunto inicial de orbitais. Este conjunto de orbitais é usado para obtermos uma aproximação melhor da densidade eletrônica, e o procedimento é repetido até que a densidade e a energia de troca-correlação fiquem constantes dentro de uma margem de tolerância.

10.8 A predição de propriedades moleculares

Pontos fundamentais (a) Técnicas gráficas representam uma variedade de superfícies baseadas nos cálculos de estrutura eletrônica. (b) Técnicas computacionais são usadas para estimar entalpias de formação e potenciais-padrão. Os espectros de absorção eletrônica de sistemas conjugados se correlacionam com a lacuna de energia HOMO-LUMO.

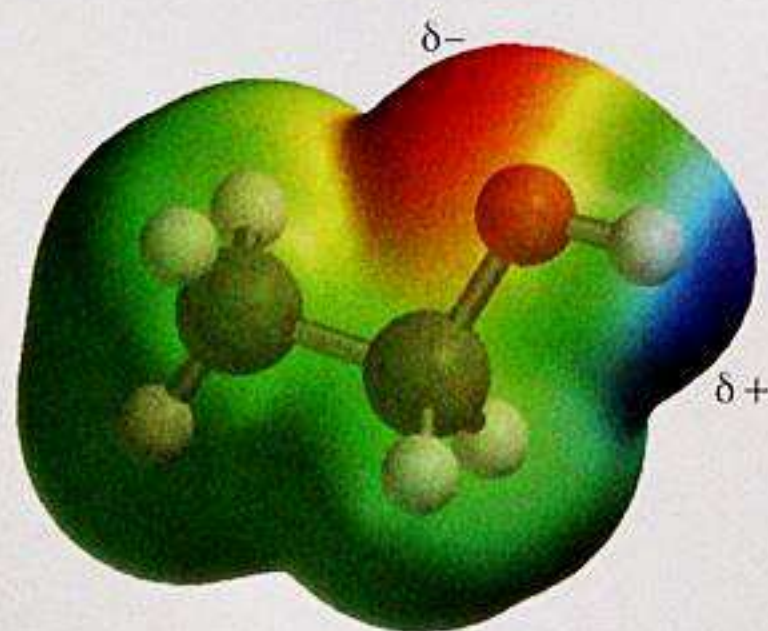
Os resultados dos cálculos de orbitais moleculares são somente aproximados, e a diferença em relação aos valores experimentais aumenta com o tamanho da molécula. Portanto, um dos objetivos da química computacional é ganhar domínio sobre as tendências das propriedades das moléculas, sem necessariamente aumentar o esforço por uma precisão maior. Nas próximas seções apresentaremos um resumo das estratégias usadas pelos químicos teóricos para a predição de propriedades das moléculas.

(a) Densidade eletrônica e superfícies de potencial eletrostático

Um dos mais significativos desenvolvimentos da química computacional foi a introdução das representações gráficas dos orbitais moleculares e das densidades eletrônicas. A saída de um cálculo de estrutura molecular é uma lista dos coeficientes dos orbitais atômicos em cada orbital molecular e as energias desses orbitais. A representação gráfica de um orbital molecular usa formas estilizadas para representar a base, escalonando o seu tamanho para indicar o coeficiente na combinação linear. Sinais distintos nas funções de onda são representados por cores diferentes.

Uma vez conhecidos os coeficientes, podemos construir uma representação da densidade eletrônica na molécula observando quais são os orbitais ocupados e tomando, então, o quadrado destes orbitais. A densidade eletrônica total em qualquer ponto é a soma dos quadrados das funções de onda calculados naquele ponto. A saída é normalmente representada por uma **superfície de isodensidade**, uma superfície em que a densidade eletrônica total é constante (Fig. 10.47). Como a ilustração indica, há várias maneiras de representar uma superfície de isodensidade: como uma forma sólida, como uma forma transparente com que contém, em seu interior, a molécula, representada por esferas e bastões ou, ainda, como uma malha. Uma representação relacionada a essas é a **superfície acessível ao solvente**. A forma desta superfície representa a forma de uma molécula, imaginando-se uma esfera que representa o solvente rolando pela superfície da molécula; faz-se então o gráfico das posições do centro dessa esfera.

Um dos aspectos mais importantes de uma molécula, além de sua forma geométrica, é a distribuição de carga sobre a sua superfície. A carga líquida em cada ponto numa superfície de isodensidade pode ser calculada subtraindo-se a carga devida à densidade eletrônica naquele ponto da carga devida aos núcleos. O resultado é uma **superfície de potencial eletrostático** (superfície "elpot"), em que a carga positiva líquida é mostrada numa cor e a negativa líquida em outra, com gradações intermediárias de cor (Fig. 10.48).

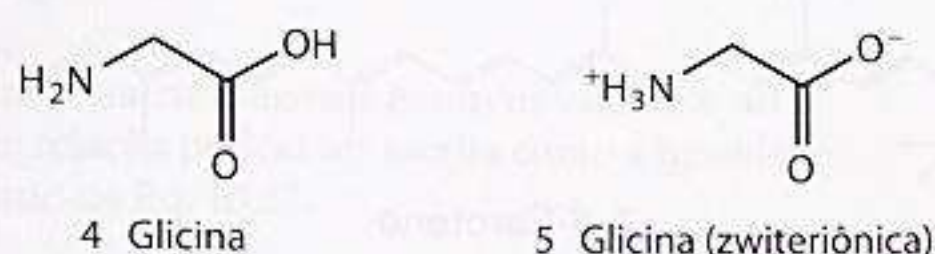
Representações como as que ilustramos são de importância crítica em muitos campos. Por exemplo, elas podem ser usadas para identificar uma região pobre de elétrons de uma molécula que é passível de se associar ou atacar quimicamente uma região rica de elétrons de outra molécula. Tais considerações são particularmente importantes para verificar a atividade farmacológica de potenciais fármacos.

(b) Propriedades termodinâmicas e espectroscópicas

Já vimos na Seção 2.8b que a química computacional está se tornando a técnica mais comum para a estimativa das entalpias-padrão de formação de moléculas com estruturas tridimensionais complexas. A abordagem computacional também possibilita o aumento do entendimento do efeito da solvatação sobre a entalpia de formação sem ser necessária a realização de experimentos. Um cálculo executado na ausência de moléculas de solvente estima as propriedades da molécula de interesse na fase gasosa. Existem, disponíveis, métodos computacionais que permitem a inclusão de várias moléculas de solvente em torno de uma molécula do soluto, levando em conta, assim, o efeito das interações moleculares com o solvente sobre a entalpia de formação do soluto. Novamente, os resultados numéricos são somente uma estimativa, e o propósito principal do cálculo é predizer se as interações com o solvente aumentam ou diminuem a entalpia de formação. Por exemplo, considere o aminoácido glicina, que existe em uma forma neutra (**4**) ou zwitteriônica (**5**), em que o grupo amino está protonado e o grupo carboxílico está desprotonado. É possível mostrar, em termos de cálculo computacional, que em fase gás a forma neutra tem uma entalpia de formação menor que a forma zwitteriônica. Entretanto, na água ocorre o contrário devido às interações fortes entre o solvente polar e as cargas no zwitterion.

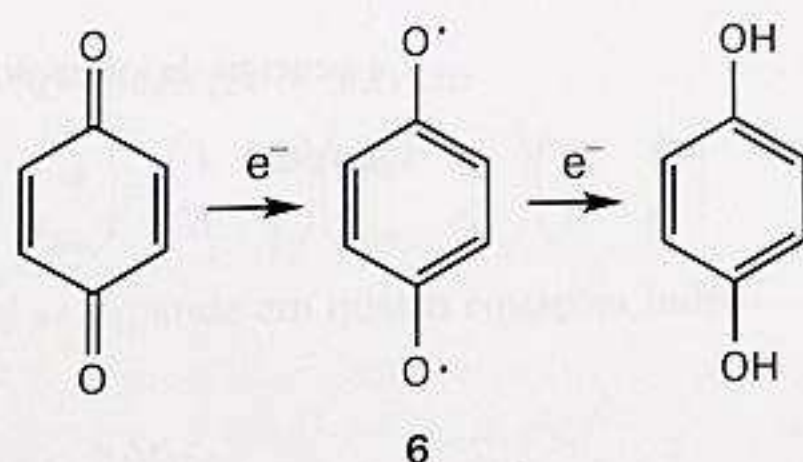
H_2N OH O

4 Glicina

^+H_3N O^- O

5 Glicina (zwiteriônica)

Cálculos de orbitais moleculares também podem ser usados para predizer as tendências das propriedades eletroquímicas, como, por exemplo, os potenciais-padrão (Capítulo 6). Vários estudos experimentais e computacionais de hidrocarbonetos aromáticos indicam que a diminuição da energia do LUMO reforça a capacidade de uma molécula de aceitar a transferência de um elétron para o LUMO, contribuindo para o aumento no valor do potencial-padrão da molécula. O efeito também é observado em quinonas e flavinas, cofatores envolvidos nas reações biológicas de transferência de elétrons. Por exemplo, a substituição passo a passo dos átomos de hidrogênio na *p*-benzoquinona por grupos metila ($-CH_3$) resulta em um aumento sistemático na energia do LUMO e uma diminuição no potencial-padrão de formação do radical semiquinona (**6**):

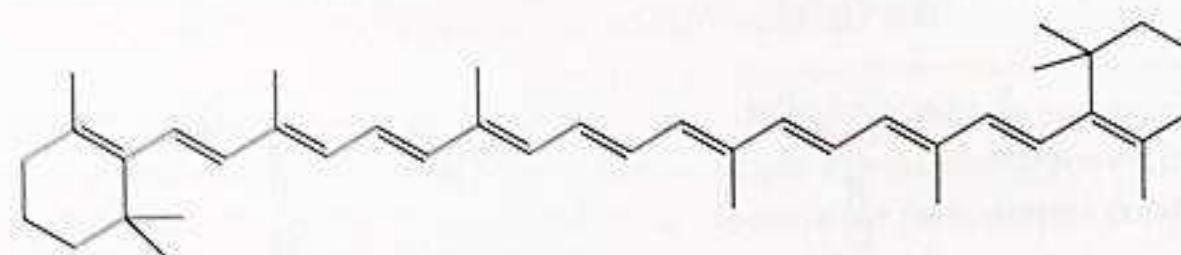
O O $\xrightarrow{e^-}$ O· O· $\xrightarrow{e^-}$ OH OH

6

Os potenciais-padrão de quinonas que ocorrem naturalmente também são modificados pela presença de diferentes substituintes, uma estratégia que dá funções específicas para quinonas específicas. Por exemplo, os substituintes na coenzima Q são os principais responsáveis por equilibrar seu potencial-padrão de forma que a molécula pode funcionar como um transportador de elétrons entre proteínas eletroativas específicas na cadeia respiratória (*Impacto I6.1*).

Cálculos baseados em métodos semiempíricos, *ab initio* e DFT são usados para correlacionar as lacunas de energia HOMO-LUMO com os comprimentos de onda de absorção espectroscópica. Por exemplo, considere os polienos lineares mostrados na Tabela 10.5: eteno (C_2H_4), butadieno (C_4H_6), hexatrieno (C_6H_8) e octatetraeno (C_8H_{10}), todos absorvem na região ultravioleta do espectro. A tabela também mostra que, como esperado, o comprimento de onda da transição eletrônica de menor energia diminui quando a separação de energia entre o HOMO e o LUMO aumenta. Vemos também que a menor diferença de energia HOMO-LUMO e o maior comprimento de onda de transição correspondem ao octatetraeno, o maior polieno do grupo. Segue que o comprimento de onda da transição aumenta com o aumento do número de duplas ligações conjugadas

Tabela 10.5 Cálculos *ab initio* e dados espectroscópicos

Polieno	$\{E(\text{HOMO}) - E(\text{LUMO})\}$/eV	λ/nm
(C_2H_4)	18,1	163
	14,5	217
	12,7	252
	11,8	304

em polienos lineares. A extrapolação desta tendência sugere que um polieno linear suficientemente grande deveria absorver luz na região do visível do espectro eletromagnético. Este é de fato o caso do β-caroteno (7), que absorve luz com $\lambda \approx 450$ nm. A capacidade do β-caroteno em absorver luz visível é parte da estratégia utilizada pelas plantas para absorver energia solar para uso na fotossíntese (Capítulo 22, Vol. 2).

7 β-Caroteno

Lista das equações importantes

Propriedade	Equação	Comentário
Função de onda ligação de valência	$\psi = A(1)B(2) + A(2)B(1)$	
Combinação linear de orbitais atômicos	$\psi_{\pm} = N(A \pm B)$	Molécula diatômica homonuclear
Integral de recobrimento	$S = \int \chi_A^* \chi_B \, d\tau$	
Ordem de ligação	$b = \frac{1}{2}(N - N^*)$	
Espectroscopia de fotoelétrons	$h\nu = \frac{1}{2}m_e v^2 + I_i$	I_i é a energia de ionização a partir do orbital i.
Combinação linear de orbitais atômicos	$\psi = \sum_i c_i \chi_i$	Caso geral
Equações de Hückel	$Hc = ScE$	
Energia de formação da ligação π	$E_{bf} = E_\pi - N_C\alpha$	
Equação de Hartree-Fock	$f_1\psi_m(1) = \varepsilon_m \psi_m(1)$	
Equações de Roothaan	$Fc = Sc\varepsilon$	

Informação adicional

Informação adicional 10.1 *Detalhes do método Hartree-Fock*

O operador de Fock tem a forma

$$f_1 = h_1 + \sum_m \{2J_m(1) - K_m(1)\} \quad (10.62)$$

em que a soma se estende sobre todos os orbitais ocupados e h, J e K são operadores. O primeiro dos três termos nesta expressão é o **hamiltoniano do caroço**

$$h_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - j_0\sum_I \frac{Z_I}{r_{I1}} \quad \text{Hamiltoniano do caroço} \quad (10.63a)$$

em que I simboliza os núcleos na molécula e $j_0 = e^2/4\pi\varepsilon_0$ (como na Seção 10.3). O **operador de Coulomb**, J, é

$$J_m(1)\psi_a(1) = j_0 \int \psi_a(1)\frac{1}{r_{12}}\psi_m^*(2)\psi_m(2)\,d\tau_2 \quad \text{Operador de Coulomb} \quad (10.63b)$$

e representa a repulsão experimentada pelo elétron 1 no orbital ψ_a devido ao elétron 2 no orbital ψ_m. O **operador de troca**, K, é

$$K_m(1)\psi_a(1) = j_0 \int \psi_m(1)\frac{1}{r_{12}}\psi_m^*(2)\psi_a(2)\,d\tau_2 \quad \text{Operador de troca} \quad (10.63c)$$

Esta integral representa a modificação da repulsão elétron-elétron devida à correlação de spin (Seção 9.4d).

Para construir as equações de Roothaan, substituímos as combinações lineares de orbitais atômicos nas equações de Hartree-Fock (Eq. 10.55, $f_1\psi_m(1) = \varepsilon_m\psi_m(1)$), e obtemos

$$f_1\sum_{o=1}^{N_b} c_{oa}\chi_o(1) = \varepsilon_a\sum_{o=1}^{N_b} c_{oa}\chi_o(1)$$

Multiplica-se agora a esquerda por $\chi_{o'}(1)$ e integra-se para as coordenadas do elétron 1:

$$\sum_{o=1}^{N_b} c_{oa}\overbrace{\int \chi_{o'}(1)f(1)\chi_o(1)\mathrm{d}r_1}^{F_{o'o}} = \varepsilon_a\sum_{o=1}^{N_b} c_{oa}\overbrace{\int \chi_{o'}(1)\chi_o(1)\mathrm{d}r_1}^{S_{o'o}}$$

Isto é,

$$\sum_{o=1}^{N_b} F_{o'o}c_{oa} = \varepsilon_a\sum_{o=1}^{N_b} S_{o'o}c_{oa}$$

Esta expressão tem a forma de uma relação entre os elementos de matriz do produto de matrizes Fc e Sc:

$$(Fc)_{o'a} = (Sc)_{o'a}\varepsilon_a$$

Se introduzirmos agora a matriz diagonal $\boldsymbol{\varepsilon}$ com os valores ε_a ao longo da diagonal, esta relação poderá ser escrita como a igualdade matricial $Fc = Sc\varepsilon$, como na Eq. 10.57.

• **Uma breve ilustração**

Para montar as equações de Roothaan para a molécula de HF, usando a base $N_b = 2$ H1s (χ_A) e F2p$_z$ (χ_B), escrevemos os dois orbitais moleculares ($m = a, b$) como

$$\psi_a = c_{Aa}\chi_A + c_{Ba}\chi_B \qquad \psi_b = c_{Ab}\chi_A + c_{Bb}\chi_B$$

A matriz c é, então, $c = \begin{pmatrix} c_{Aa} & c_{Ab} \\ c_{Ba} & c_{Bb} \end{pmatrix}$, e a matriz de sobreposição é $S = \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix}$. A matriz de Fock é

$$F = \begin{pmatrix} F_{AA} & F_{AB} \\ F_{BA} & F_{BB} \end{pmatrix} \qquad \text{com} \qquad F_{o'o} = \int \chi_{o'} f_1 \chi_o \mathrm{d}\tau_1$$

Assim, as equações de Roothaan ($Fc = Sc\varepsilon$) são

$$\begin{pmatrix} F_{AA} & F_{AB} \\ F_{BA} & F_{BB} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_{Aa} & c_{Ab} \\ c_{Ba} & c_{Bb} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_{Aa} & c_{Ab} \\ c_{Ba} & c_{Bb} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \varepsilon_a & 0 \\ 0 & \varepsilon_b \end{pmatrix}$$

Essa equação matricial se expande em quatro equações individuais, uma das quais é

$$F_{AA}c_{Aa} + F_{AB}c_{Ba} = \varepsilon_a c_{Aa} + S\varepsilon_a c_{Ba}$$

e que formam quatro equações simultâneas para os coeficientes c, tais como as equações seculares descritas anteriormente (como nas Eqs. 10.27 ou 10.44). Uma diferença fundamental, porém, é que, como f_1 é definido em termos dos orbitais moleculares, os fatores F dependem dos coeficientes que estamos tentando obter. Vamos desenvolver esta expressão a seguir. •

Uma rápida observação na forma da matriz de Fock nos dá uma ideia do tamanho dos desafios de implementação do método Hartree-Fock. Segue, da Eq. 10.62, que

$$F_{o'o} = \int \chi_{o'}(1)\left\{h_1 + \sum_m [2J_m(1) - K_m(1)]\right\}\chi_o(1)\mathrm{d}\tau_1$$

Vamos nos concentrar no termo envolvendo K; então, da Eq. 10.63, segue que uma contribuição para F é

$$j_0\int \chi_{o'}(1)\left\{\int \psi_m(1)\frac{1}{r_{12}}\psi_m(2)\chi_o(2)\mathrm{d}\tau_2\right\}\mathrm{d}\tau_1$$
$$= j_0\int \chi_{o'}(1)\psi_m(1)\frac{1}{r_{12}}\psi_m(2)\chi_o(2)\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2$$

em que o termo à direita foi obtido por um simples rearranjo de alguns fatores. Cada orbital molecular ψ é uma combinação linear de orbitais χ; logo, mesmo esta simples contribuição é uma soma de termos que têm a forma

$$(AB|CD) = j_0\int A(1)B(1)\frac{1}{r_{12}}C(2)D(2)\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2$$

em que A, B, C e D são orbitais atômicos, como já vimos na Eq. 10.58.

• **Uma breve ilustração**

O termo F_{AB} no cálculo do fluoreto de hidrogênio que estamos desenvolvendo é

$$F_{AB} = \int \chi_A(1)h_1\chi_B(1)\mathrm{d}\tau_1 + 2\int \chi_A(1)J_a(1)\chi_B(1)\mathrm{d}\tau_1 - \int \chi_A(1)K_a(1)\chi_B(1)\mathrm{d}\tau_1$$

porque somente ψ_a é ocupado; logo, somente $m = a$ contribui para a soma sobre m. Usamos a definição de J_m na Eq. 10.63b para escrever o segundo termo à direita do seguinte modo:

$$\int \chi_A(1)J_a(1)\chi_B(1)\mathrm{d}\tau_1 = j_0\int \chi_A(1)\int \chi_B(1)\frac{1}{r_{12}}(c_{Aa}\chi_A(2) + c_{Ba}\chi_B(2))(c_{Aa}\chi_A(2) + c_{Ba}\chi_B(2))\mathrm{d}\tau_2\mathrm{d}\tau_1$$
$$= j_0c_{Aa}^2\int \chi_A(1)\chi_B(1)\frac{1}{r_{12}}\chi_A(2)\chi_A(2)\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2 + \cdots$$
$$= j_0c_{Aa}^2(AB|AA) + \cdots$$

Há quatro desses termos, e mais quatro provenientes de K. Vemos agora como os coeficientes c aparecem nos Fs que ocorrem nas equações de Roothaan, o que as faz serem tão difíceis de resolver e nos obriga a usar métodos numéricos autoconsistentes. •

Questões teóricas

10.1 Compare as aproximações feitas na teoria da ligação de valência com as aproximações realizadas na teoria do orbital molecular.

10.2 Discuta as etapas envolvidas na construção dos orbitais híbridos sp^3, sp^2 e sp.

10.3 Faça a distinção entre as escalas de eletronegatividade de Pauling e de Mulliken.

10.4 Por que o emparelhamento de spins está associado com a formação da ligação? Discuta o conceito no contexto dos métodos da ligação de valência e do orbital molecular.

10.5 Discuta as aproximações envolvidas no método de Hückel.

10.6 Faça a distinção entre energia de deslocalização, energia de ligação do elétron π e energia de formação da ligação π.

10.7 Use os conceitos da teoria do orbital molecular para descrever a reatividade bioquímica de O_2, N_2 e NO.

10.8 Descreva as etapas envolvidas no método Hartree-Fock para o cálculo da estrutura molecular.

10.9 Por que os procedimentos autoconsistentes são usados na química computacional?

Exercícios

10.1(a) Escreva a função de onda VB espacial para as ligações em H_2O usando a base H1s e O2p.

10.1(b) Escreva a função de onda VB espacial para as ligações em H_2O_2 usando a base H1s e O2p.

10.2(a) Escreva a função de onda VB total (incluindo o spin) para a ligação em OH^- usando a base H1s e $O2p_z$.

10.2(b) Escreva a função de onda VB total (incluindo o spin) para a ligação em HF usando a base H1s e $F2p_z$.

10.3(a) Escreva a função de onda VB para a molécula de CH_4 usando os orbitais híbridos sp^3 h no C e os quatro orbitais H1s.

10.3(b) Escreva a função de onda VB para a molécula de BF_3 usando os orbitais híbridos sp^2 h no C e os três orbitais F2p.

10.4(a) Mostre que os orbitais híbridos sp^3 h_3 e h_4 na Eq. 10.3 são mutuamente ortogonais.

10.4(b) Mostre que os orbitais híbridos sp^2 h_2 e h_3 na Eq. 10.5 são mutuamente ortogonais.

10.5(a) Dê a configuração eletrônica e a ordem da ligação no estado fundamental de (a) Li_2, (b) Be_2 e (c) C_2.

10.5(b) Dê a configuração eletrônica no estado fundamental de (a) H_2^-, (b) N_2 e (c) O_2.

10.6(a) Dê a configuração eletrônica no estado fundamental de (a) CO, (b) NO e (c) CN^-.

10.6(b) Dê a configuração eletrônica no estado fundamental de (a) ClF, (b) CS e (c) O_2^-.

10.7(a) A partir das configurações eletrônicas dos estados fundamentais de B_2 e de C_2, diga que molécula terá, provavelmente, maior energia de dissociação de ligação.

10.7(b) Entre as moléculas N_2, NO, O_2, C_2, F_2 e CN, quais seriam estabilizadas (a) pela adição de um elétron e formação de AB^-, (b) pela remoção de um elétron e formação de AB^+?

10.8(a) Dê o diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares de XeF e a respectiva configuração eletrônica do estado fundamental. É provável que a ligação em XeF seja mais curta do que a ligação em XeF^+?

10.8(b) Dê o diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares de BrCl e a respectiva configuração eletrônica do estado fundamental. É provável que a ligação em BrCl seja mais curta do que em $BrCl^-$?

10.9(a) Com as configurações eletrônicas de NO e de N_2 diga qual molécula terá, provavelmente, a ligação mais curta.

10.9(b) Disponha as espécies químicas O_2^+, O_2, O_2^- e O_2^{2-} na ordem crescente do comprimento da ligação.

10.10(a) Mostre que um orbital molecular da forma $A \operatorname{sen} \theta + B \cos \theta$ está normalizado para 1, se os orbitais A e B estiverem, cada qual, normalizados para 1 e $S = 0$. Que combinação linear de A e B é ortogonal a essa combinação?

10.10(b) Normalize o orbital molecular $\psi_A + \lambda\psi_B$ em termos do parâmetro λ e da integral de superposição S.

10.11(a) Mostre que as combinações ligante e antiligante $\psi_A \pm \psi_B$ são ortogonais, no sentido de terem sobreposição nula.

10.11(b) Imagine que um orbital molecular tenha a forma $N(0{,}145A + 0{,}844B)$. Determine a combinação linear dos orbitais A e B que é ortogonal a esta combinação.

10.12(a) Qual é a energia de um elétron que foi ejetado de um orbital de energia de ionização 11,0 eV por um fóton de radiação de comprimento de onda igual a 100 nm?

10.12(b) Qual é a energia de um elétron que foi ejetado de um orbital de energia de ionização 4,69 eV por um fóton de radiação de comprimento de onda igual a 584 pm?

10.13(a) Um elétron ejetado de um orbital molecular diatômico pela radiação de 21,22 eV foi encontrado com uma velocidade de 1,90 Mm s^{-1}. A que energia de ionização ela corresponde?

10.13(b) Um elétron ejetado de um orbital molecular diatômico pela radiação de He (I) foi encontrado com uma velocidade de 0,501 por cento da velocidade da luz, c. Mm s^{-1}. A que energia de ionização ela corresponde?

10.14(a) A energia de ionização dos elétrons Xe5p e F2p é 12,1 eV e 17,4 eV, respectivamente. Calcule as energias e a composição dos orbitais ligantes e antiligantes do XeF. Use $\beta = -1{,}5$ eV e $S = 0$.

10.14(b) A energia de ionização dos elétrons Xe5p e O2p é 12,1 eV e 13,6 eV, respectivamente. Calcule as energias e a composição dos orbitais ligantes e antiligantes do XeO. Use $\beta = -1{,}2$ eV e $S = 0$.

10.15(a) Repita o Exercício 10.14a, fazendo $S = 0{,}20$.

10.15(b) Repita o Exercício 10.14b, fazendo $S = 0{,}20$.

10.16(a) Construa o diagrama dos níveis de energia dos orbitais moleculares do eteno com base na hipótese de a molécula ser constituída por fragmentos CH_2 ou CH apropriadamente hibridizados.

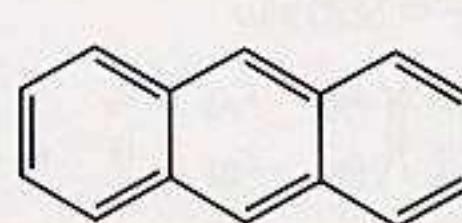
10.16(b) Construa o diagrama dos níveis de energia dos orbitais moleculares do etino (acetileno) com base na hipótese de a molécula ser formada por fragmentos CH_2 ou CH apropriadamente hibridizados.

10.17(a) Escreva os determinantes seculares do (a) H_3 linear, (b) H_3 cíclico, admitindo as aproximações de Hückel. Calcule a energia de ligação do elétron π em cada caso.

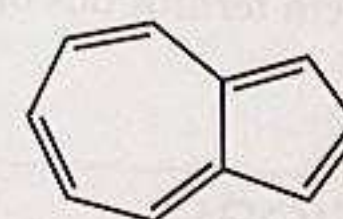
10.17(b) Escreva o determinante secular para o radical alila, $CH_2{=}CH{-}CH_2$, e calcule a energia de ligação do elétron π.

10.18(a) Dê as configurações eletrônicas (a) do ânion benzeno, (b) do cátion benzeno. Estime, em cada caso, a energia de ligação do elétron π, segundo a aproximação de Hückel. *Sugestão*: Use um software matemático.

10.18(b) Dê as configurações eletrônicas (a) do ânion naftaleno, (b) do cátion naftaleno. Estime, em cada caso, a energia de ligação do elétron π, segundo a aproximação de Hückel. *Sugestão*: Use um software matemático.

10.19(a) Use um programa matemático para calcular a energia de ligação do elétron π para (a) o antraceno (**8**), (b) o fenantreno (**9**), admitindo as aproximações de Hückel.

8 Antraceno

9 Fenantreno

10.19(b) Use um programa matemático para calcular a energia de ligação do elétron π do azuleno (**10**) admitindo as aproximações de Hückel.

10 Azuleno

Problemas*

Problemas numéricos e gráficos

10.1 Mostre graficamente que, se uma onda cos kx estiver centrada em A (de modo que x é medido a partir de A) e outra onda cos $k'x$ estiver centrada em B (com x medido a partir de B) a uma distância R de A, haverá interferência construtiva na região intermediária quando $k = k' = \pi/2R$ e destrutiva se $kR = \frac{1}{2}\pi$ e $k'R = \frac{3}{2}\pi$.

10.2 Antes de realizar o cálculo a seguir, esquematize como se espera que a sobreposição entre um orbital H1s e um H2p dependa da separação internuclear. A integral de sobreposição entre um orbital H1s e um H2p com os núcleos separados pela distância R e formando uma ligação σ é $S = \frac{1}{2}(R/a_0)\{1 + (R/a_0) + \frac{1}{3}(R/a_0)^2\}e^{-R/a_0}$. Faça o gráfico desta função e obtenha a separação para a qual a sobreposição é um máximo.

10.3 Calcule a amplitude total dos orbitais ligante e antiligante normalizados formados pela combinação linear de dois orbitais H1s separados por 106 pm. Faça o gráfico das duas amplitudes em função das posições sobre o eixo molecular, na região internuclear e fora desta região.

10.4 Repita o cálculo do Problema 10.3, porém fazendo o gráfico das densidades de probabilidade dos dois orbitais. Depois, represente graficamente a densidade diferença, isto é, a diferença entre ψ^2 e $\frac{1}{2}\{\psi_A^2 + \psi_B^2\}$.

10.5‡ Use os orbitais atômicos hidrogenoides $2p_x$ e $2p_z$ para obter uma descrição simples, por CLOA, dos orbitais moleculares 2pσ e 2pπ. (a) Faça um gráfico da densidade de probabilidade e de diagramas de contorno e de superfície das amplitudes dos orbitais moleculares $2p_z\sigma$ e $2p_z\sigma^*$ no plano xz. (b) Faça os diagramas de contorno e de superfície dos orbitais moleculares $2p_x\pi$ e $2p_x\pi^*$ no plano xz. Os gráficos devem ser feitos para duas separações internucleares, R, uma a $10a_0$ e outra a $3a_0$, onde $a_0 = 52{,}9$ pm. Interprete os gráficos, explicando por que este tipo de informação gráfica é útil.

10.6 Imagine uma pequena sonda, sensível a elétrons, de volume igual a 1,00 pm³, inserida num íon de hidrogênio molecular H_2^+, no estado fundamental. Calcule a probabilidade de a sonda registrar a presença de elétrons em cada posição seguinte: (a) no núcleo A, (b) no núcleo B, (c) a meia-distância de A e B, (d) num ponto a 20 pm de A, sobre o eixo da ligação, e 10 pm perpendicularmente ao eixo. Repita o cálculo no instante imediatamente posterior ao da excitação do elétron para o OM-CLOA antiligante.

10.7‡ J.G. Dojahn *et al.* [*J. Phys. Chem.* **100**, 9649 (1996)] caracterizaram as curvas de energia potencial de moléculas diatômicas homonucleares de halogênios e de ânions moleculares do mesmo tipo. Entre as propriedades que mencionaram estão a distância internuclear de equilíbrio, R_e, o número de onda vibracional, $\tilde{\nu}$, e a energia de dissociação, D_e:

Espécie	R_e	$\tilde{\nu}$/cm⁻¹	D_e/eV
F_2	1,411	916,6	1,60
F_2^-	1,900	450,0	1,31

Explique estes dados mediante configurações qualitativas dos orbitais moleculares.

10.8 Num espectro de fotoelétrons obtido com fótons de 21,21 eV, os elétrons foram ejetados com energia cinética de 11,01 eV, 8,23 eV e 5,22 eV. Construa o diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares para a espécie, indicando as energias de ionização dos três orbitais identificáveis.

10.9‡ Construa e resolva as equações seculares de Hückel para os elétrons π de NO_3^-. Expresse as energias em termos das integrais α_O e α_N e da integral de ressonância β. Determine a energia de deslocalização do íon.

10.10 Na teoria do "orbital molecular do elétron livre" (sigla inglesa FEMO), os elétrons numa molécula conjugada são tratados como partículas independentes numa caixa de comprimento L. Dê a forma dos dois orbitais ocupados do butadieno, segundo este modelo, e estime a energia de excitação mínima da molécula. O tetraeno, $CH_2{=}CHCH{=}CHCH{=}CHCH{=}CH_2$, pode ser tratado como uma caixa de comprimento $8R$, com $R \approx 140$ pm (na teoria se adiciona, como neste caso, uma meia-ligação extra a cada extremidade da caixa). Calcule a energia de excitação mínima da molécula e faça um esboço do HOMO e do LUMO. Estime a cor que uma amostra do composto provavelmente terá quando iluminada por luz branca.

10.11 A teoria FEMO (Problema 10.10) de moléculas conjugadas é muito aproximada; resultados melhores são obtidos com a teoria simples de Hückel. (a) Para um polieno conjugado linear com cada um dos N_C átomos de carbono contribuindo com um elétron num orbital 2p, as energias E_k dos orbitais moleculares π resultantes são dadas por

$$E_k = \alpha + 2\beta\cos\frac{k\pi}{N_C+1} \qquad k = 1, 2, 3, \ldots, N_C$$

Use esta expressão para fazer uma estimativa empírica razoável da integral de ressonância β para a série homóloga formada pelo eteno, butadieno, hexatrieno e octatetraeno, sabendo que a absorção no ultravioleta correspondente à transição π*←π do HOMO para o LUMO ocorre em 61.500, 46.080, 39.750 e 32.900 cm⁻¹, respectivamente. (b) Calcule a energia de deslocalização π, $E_{desl} = E_\pi - N_\pi(\alpha + \beta)$, do octatetraeno, em que E_π é a energia total da ligação π, e $N\pi$ é o número de elétrons π. (c) No contexto deste modelo de Hückel, os orbitais moleculares π são escritos como combinações lineares dos orbitais atômicos 2p do carbono. O coeficiente do j-ésimo orbital atômico no k-ésimo orbital molecular é dado por

$$c_{kj} = \left(\frac{2}{N_C+1}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\frac{jk\pi}{N_C+1} \qquad j = 1, 2, 3, \ldots, N_C$$

Determine os valores dos coeficientes de cada um dos seis orbitais 2p em cada um dos seis orbitais moleculares π do hexatrieno. Associe cada conjunto de coeficientes (isto é, cada orbital molecular) com um valor da energia calculada através da expressão dada na parte (a) do orbital molecular. Comente as tendências que relacionam a energia de um orbital molecular com sua "forma", que pode ser inferida a partir das magnitudes e sinais dos coeficientes na combinação linear que descreve o orbital molecular.

10.12 Para os polienos conjugados monocíclicos (como o ciclobutadieno e o benzeno), com cada um dos N átomos de carbono contribuindo com um elétron num orbital 2p, a teoria simples de Hückel fornece a seguinte expressão para as energias E_k dos orbitais moleculares π:

$$E_k = \alpha + 2\beta\cos\frac{2k\pi}{N_C} \qquad \begin{array}{l} k = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm N_C/2 \ (N \text{ par}) \\ k = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm(N_C - 1)/2 \ (N \text{ ímpar}) \end{array}$$

(a) Calcule as energias dos orbitais moleculares do benzeno e do ciclo-octatetraeno. Comente sobre a presença ou não de níveis de energia degenerados. (b) Calcule e compare as energias de deslocalização do benzeno (usando a expressão anterior) e do hexatrieno (veja o Problema 10.11a). O que você conclui dos seus resultados? (c) Calcule e compare as energias de deslocalização do ciclo-octatetraeno e do octatetraeno. As suas conclusões sobre esse par de moléculas são as mesmas que para o par investigado no item (b)?

10.13 Cálculos com orbitais moleculares baseados em métodos semiempíricos, *ab initio* ou DFT descrevem as propriedades espectroscópicas de moléculas conjugadas melhor do que a simples teoria de Hückel. (a) Use um *software* de modelagem molecular e o método computacional de sua escolha (semiempíricos, *ab initio* ou funcional de densidade) para calcular a diferença de energia entre o HOMO e o LUMO do eteno, butadieno, hexatrieno e do octatetraeno. (b) Faça um gráfico das diferenças de energia HOMO-LUMO contra as frequências experimentais de absorção no ultravioleta correspondente à transição π*←π para estas moléculas (Problema 10.11). Use um programa matemático para obter a equação polinomial que melhor ajusta os dados. (c) Use o polinômio de ajuste obtido na parte (b) para estimar a frequência de absorção no ultravioleta correspondente à transição π*←π do decapentaeno, a partir da diferença de energia HOMO-LUMO calculada. (d) Discuta por que o processo de calibração da parte (b) é necessário.

10.14 A excitação eletrônica de uma molécula pode enfraquecer ou reforçar algumas ligações, porque as características ligantes e antiligantes diferem entre o HOMO e o LUMO. Por exemplo, uma ligação carbono-carbono num polieno linear pode ter um caráter ligante no HOMO e antiligante no LUMO. Neste caso, a promoção de um elétron do HOMO para o LUMO enfraquece a ligação carbono-carbono no estado eletronicamente excitado, em relação ao estado fundamental. Represente o HOMO e o LUMO para cada molécula do Problema 10.13 e discuta, em detalhes, quaisquer variações na ordem da ligação quando da absorção no ultravioleta correspondente à transição π*←π nestas moléculas.

10.15 Como mencionado na Seção 2.8b, os métodos de estrutura eletrônica molecular podem ser usados para estimar a entalpia-padrão de formação de moléculas em fase gasosa. (a) Use um *software* de modelagem molecular e um método semiempírico de sua escolha para calcular a entalpia-padrão de

* Os problemas assinalados com o símbolo ‡ foram propostos por Charles Trapp, Carmen Giunta e Marshall Cady.

formação do eteno, butadieno, hexatrieno e octatetraeno em fase gasosa. (b) Consulte um banco de dados de propriedades termoquímicas e, para cada molécula da parte (a), calcule o erro relativo entre os valores calculados e os experimentais da entalpia-padrão de formação. (c) Um bom banco de dados termoquímicos fornece a incerteza no valor experimental da entalpia-padrão de formação. Compare as incertezas experimentais com os erros relativos calculados na parte (b) e discuta a confiabilidade do método semiempírico que foi escolhido para estimar as propriedades termoquímicas de polienos lineares.

Problemas teóricos

10.16 Use os orbitais atômicos hidrogenoides para ter a fórmula explícita do orbital híbrido $sp^2\, h_2$ na Eq. 10.5. Determine o ângulo em relação ao eixo dos x para o qual a amplitude é máxima.

10.17 Mostre que os orbitais híbridos sp^2 formam entre si um ângulo de 120°.

10.18 Deduza as Eqs. 10.12 e 10.15 mediante a combinação linear de orbitais atômicos para o íon do hidrogênio molecular H_2^+ (Seção 10.3a). Estime o valor esperado do hamiltoniano do íon. Não se esqueça de que A e B de cada componente obedecem à equação de Schrödinger de um átomo de H isolado.

10.19 Mostre que as Eqs. 10.12 e 10.15 levam a

$$\Delta E = E_{2\sigma} - E_{1\sigma} = \frac{2k - 2Sj}{1 - S^2}$$

Use explicitamente as expressões na Eq. 10.13 para explorar a faixa de separações internucleares para as quais $\Delta E > 0$.

10.20 Comprove as expressões para $\partial E/\partial c_A$ e $\partial E/\partial c_B$ obtidas na *Justificativa 10.3* (que se segue à Eq. 10.30).

10.21 Mostre que, se uma matriz M pode ser escrita como $M = a1 + O$, onde 1 é a matriz unidade e O tem elementos fora da diagonal, então para diagonalizar M é suficiente diagonalizar O. Este resultado é usado na Seção 10.6b.

10.22 Mostre que as soluções da expressão do determinante secular

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta \\ \beta & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0$$

para uma base de orbitais A, B podem ser escritas em termos de um ângulo θ, com

$$E_- = \alpha_B - \beta \tan\theta \qquad \psi_- = -A \operatorname{sen}\theta + B\cos\theta$$
$$E_+ = \alpha_A + \beta \tan\theta \qquad \psi_+ = A\cos\theta + B \operatorname{sen}\theta$$

e $\theta = \frac{1}{2}\arctan\{2\beta/(\alpha_B - \alpha_A)\}$.

10.23 Vimos na *breve ilustração* da Seção 10.7b que o produto de duas funções gaussianas unidimensionais equivalentes é proporcional a uma função gaussiana. Repita o cálculo para um sistema unidimensional heteronuclear.

10.24 Deduza as três equações restantes para a molécula de HF, sendo a primeira deduzida na primeira *breve ilustração* da *Informação adicional* 10.1.

10.25 Deduza os termos restantes de F_{AB}, o primeiro dos quais foi obtido na segunda *breve ilustração* da *Informação adicional* 10.1. Identifique as igualdades entre as várias integrais $(AB|CD)$ que você deduzir.

Aplicações: à astrofísica e biologia

11.26‡ No Exercício 10.17a você montou os determinantes seculares de Hückel do H3 linear e cíclico. O mesmo determinante vale para os íons H_3^+ e D_3^+. O íon molecular H_3^+ foi descoberto há muito tempo, em 1912, por J. J. Thomson, mas é recente a confirmação da sua estrutura triangular equilátera por M. J. Gaillard *et al.* [Phys. Rev. **A17**, 1797 (1978)]. O íon molecular H_3^+ é a espécie poliatômica mais simples de existência confirmada e tem papel importante nas reações químicas que ocorrem nas nuvens interestelares e que podem levar à formação de água, monóxido de carbono e álcool etílico. O íon H_3^+ também foi encontrado nas atmosferas de Júpiter, Saturno e Urano. (a) Resolva as equações seculares de Hückel para as energias do H3 em termos dos parâmetros α e β, trace o diagrama de níveis de energia dos orbitais e determine as energias de ligação das espécies H_3^+, H3 e H_3^-. (b) Cálculos quânticos exatos, de G.D. Carney e R.N. Porter [*J. Chem. Phys.* **65**, 3547 (1976)] dão a energia de dissociação do processo $H_3^+ \rightarrow H + H + H+$ como 849 kJ mol^{-1}. Com esta informação e com os dados da Tabela 10.3, calcule a entalpia da reação $H+(g) + H2(g) \rightarrow H_3^+(g)$. (c) Com as equações estabelecidas e com as informações dadas, estime o valor da integral de ressonância β do H_3^+. Depois, estime as energias de ligação das outras espécies H3 mencionadas em (a).

10.27‡ Há indícios de que outros compostos e íons, com anéis de hidrogênio, além do H_3 e do D_3, também participam da química do espaço interestelar. De acordo com J.S. Wright e G.A. DiLabio [*J. Phys. Chem.* **96**, 10793 (1992)], são particularmente estáveis o H_5^-, o H_6 e o H_7^+, enquanto o H_4 e o H_5^+ não são estáveis. Confirme esta afirmação mediante cálculos com as aproximações de Hückel.

10.28 Vamos desenvolver neste problema um tratamento do grupo peptídio –CONH–, que liga os aminoácidos em proteínas, através da teoria do orbital molecular. Especificamente, vamos descrever os fatores que estabilizam a conformação plana do grupo peptídio. (a) Deve ser familiar dos cursos introdutórios de química que a teoria da ligação de valência explica a conformação plana do grupo peptídio pela deslocalização da ligação π entre os átomos de oxigênio, carbono e nitrogênio. Assim, podemos modelar o grupo peptídio, através da teoria do orbital molecular, formando OM-CLOA com os orbitais 2p perpendiculares ao plano definido pelos átomos de O, C e N. As três combinações têm a forma:

$$\psi_1 = a\chi_O + b\chi_C + c\chi_N \qquad \psi_2 = d\chi_O - e\chi_N \qquad \psi_3 = f\chi_O - g\chi_C + h\chi_N$$

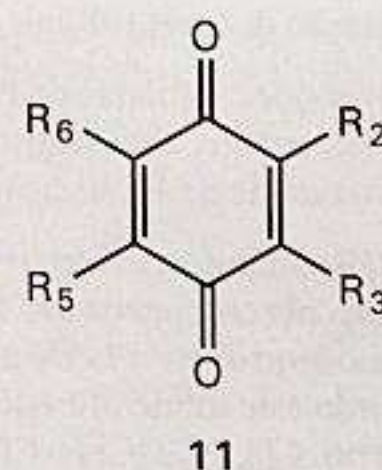
onde os coeficientes a até h são todos positivos. Represente os orbitais ψ_1, ψ_2 e ψ_3, caracterizando-os como orbitais moleculares ligantes, não ligantes ou antiligantes. Num orbital molecular não ligante, um par de elétrons fica praticamente confinado num átomo, não estando envolvido na formação da ligação. (b) Mostre que este tratamento só é consistente com a conformação plana da ligação peptídica. (c) Construa um diagrama que mostra as energias relativas desses orbitais moleculares e determine a ocupação dos orbitais. *Sugestão:* Você deve se convencer de que há quatro elétrons para serem distribuídos entre os orbitais moleculares. (d) Considere agora uma conformação fora do plano da ligação peptídica, na qual os orbitais O2p e C2p são perpendiculares ao plano formado pelos átomos de O, C e N, mas o orbital N2p fica no plano. Os OM-CLOA são dados por

$$\psi_4 = a\chi_O + b\chi_C \qquad \psi_5 = e\chi_N \qquad \psi_6 = f\chi_O - g\chi_C$$

Represente esses orbitais e classifique-os como ligantes, não ligantes ou antiligantes. Construa também um diagrama de energia e determine a ocupação dos orbitais. (e) Por que este arranjo dos orbitais atômicos é consistente com uma conformação não plana da ligação peptídica? (f) Os OM ligantes associados à conformação plana têm a mesma energia que aqueles associados à conformação não plana? Em caso negativo, que orbitais ligantes têm a mais baixa energia? Repita a análise para os orbitais não ligantes e antiligantes. (g) Use seus resultados das partes (a)-(f) para desenvolver argumentos que corroborem o modelo plano para a ligação peptídica.

10.29 Cálculos com orbitais moleculares podem ser utilizados para predizer tendências nos potenciais-padrão de moléculas conjugadas, tais como quinonas e flavinas, envolvidas nas reações biológicas de transferência de elétrons. Admite-se geralmente que a diminuição da energia do LUMO reforça a habilidade da molécula em aceitar um elétron no LUMO, provocando um aumento no valor do potencial-padrão da molécula. Além disso, alguns estudos indicam que existe uma correlação linear entre a energia do LUMO e o potencial de redução de hidrocarbonetos aromáticos. (a) Os potenciais-padrão em pH = 7 para a redução de um elétron de substituintes metilados das 1,4-benzoquinonas (11) aos respectivos ânions do radical semiquinona são:

O, R6, R2, R5, R3, O

11

R_2	R_3	R_5	R_6	$E^\ominus$/V
H	H	H	H	0,078
CH_3	H	H	H	0,023
CH_3	H	CH_3	H	−0,067
CH_3	CH_3	CH_3	H	−0,165
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	−0,260

Use um software de modelagem molecular e o método computacional de sua escolha (semiempíricos, ab initio ou funcional da densidade) para calcular E_{LUMO}, a energia do LUMO de cada uma das 1,4-benzoquinonas substituídas. Faça o gráfico de E_{LUMO} contra E°. Seus cálculos dão suporte a uma relação linear entre E_{LUMO} e E°? (b) A 1,4-benzoquinona em que $R_2 = R_3 = CH_3$ e $R_5 = R_6 = OCH_3$ é um modelo adequado de ubiquinona, um componente da cadeia de transporte de elétrons na respiração. Determine E_{LUMO} desta quinona e use os resultados da parte (a) para determinar o seu potencial-padrão. (c) A 1,4-benzoquinona em que $R_2 = R_3 = R_5 = CH_3$ e $R_6 = H$ é um modelo adequado de plastoquinona, um componente da cadeia de transporte de elétrons na fotossíntese. Determine E_{LUMO} desta quinona e use os resultados da parte (a) para determinar o seu potencial-padrão. Será a plastoquinona um agente oxidante melhor ou pior que a ubiquinona? (d) Baseado em suas predições e nos conceitos básicos de transporte biológico de elétrons, sugira uma justificativa para o fato de a ubiquinona ser usada na fotossíntese.

REVISÃO DE MATEMÁTICA 6

Matrizes

Uma **matriz** é um arranjo de números que é uma generalização de um número ordinário. Iremos considerar apenas matrizes quadradas, que têm esses números distribuídos no mesmo número de linhas e colunas. Ao utilizarmos matrizes, podemos manipular, simultaneamente, uma grande quantidade de números ordinários. Um **determinante** é uma combinação particular dos números que aparecem numa matriz e é usado para manipular a matriz.

Matrizes podem ser combinadas por adição ou multiplicação de acordo com generalizações das regras para números ordinários. Embora descrevamos abaixo os procedimentos algébricos mais importantes envolvendo matrizes, é importante observar que a maioria das operações numéricas envolvendo matrizes é atualmente feita através de programas matemáticos. Você é encorajado a usar tais programas, caso possa dispor deles.

RM6.1 Definições

Considere uma matriz quadrada **M** com n^2 números distribuídos em n colunas e n linhas. Estes n^2 números são os **elementos** da matriz e podem ser especificados sabendo-se a linha, r, e a coluna, c, onde eles estão. Cada elemento é, portanto, simbolizado por M_{rc}. Uma **matriz diagonal** é uma matriz na qual os únicos elementos diferentes de zero ficam na diagonal principal (a diagonal de M_{11} até M_{nn}). Assim, a matriz

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

é uma matriz diagonal 3 × 3. A condição para que uma matriz seja diagonal pode ser escrita como

$$M_{rc} = m_r \delta_{rc} \qquad \text{(RM6.1)}$$

em que δ_{rc} é o **delta de Kronecker**, que é igual a 1 para $r = c$ e 0 para $r \neq c$. No exemplo citado, $m_1 = 1$, $m_2 = 2$, e $m_3 = 1$. A **matriz unidade**, **1** (às vezes representada por **I**), é um caso especial da matriz diagonal em que todos os elementos diferentes de zero são iguais a 1.

A **transposta** de uma matriz *M* é simbolizada por M^{T} e é definida por

$$M^{T}_{mn} = M_{nm} \qquad \text{(RM6.2)}$$

Transposta

Ou seja, o elemento na linha n, coluna m da matriz original se torna o elemento da linha m e coluna n da matriz transposta (na realidade, os elementos são refletidos através da diagonal). O **determinante**, $|M|$, de uma matriz **M** é um número real que surge de um procedimento específico resultante de somas e diferenças de produtos de elementos da matriz. Por exemplo, um determinante 2 × 2 é avaliado como

$$\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} = ad - bc \qquad \text{(RM6.3a)}$$

Determinante

e um determinante 3 × 3 é avaliado pela sua expansão como uma soma de determinantes 2 × 2:

$$\begin{vmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{vmatrix} = a\begin{vmatrix} e & f \\ h & i \end{vmatrix} - b\begin{vmatrix} d & f \\ g & i \end{vmatrix} + c\begin{vmatrix} d & e \\ g & h \end{vmatrix} \qquad \text{(RM6.3b)}$$

$$= a(ei - fh) - b(di - fg) + c(dh - eg)$$

Observe a troca de sinais em colunas alternadas (b aparece com um sinal negativo na expansão). Uma propriedade importante de um determinante é que, se quaisquer duas linhas ou quaisquer duas colunas forem trocadas, então o determinante troca de sinal.

• Uma breve ilustração

A matriz

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix}$$

é uma matriz 2 × 2 com elementos $M_{11} = 1$, $M_{12} = 2$, $M_{21} = 3$ e $M_{22} = 4$. A sua transposta é

$$M^{T} = \begin{pmatrix} 1 & 3 \\ 2 & 4 \end{pmatrix}$$

e o seu determinante é

$$|M| = \begin{vmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{vmatrix} = 1 \times 4 - 2 \times 3 = -2$$ •

RM6.2 Adição e multiplicação de matrizes

Duas matrizes *M* e *N* podem ser somadas para dar a soma *S* = *M* + *N*, de acordo com a regra

$$S_{rc} = M_{rc} + N_{rc} \qquad \text{(RM6.4)}$$

Adição de matrizes

Ou seja, somam-se os elementos correspondentes.

Duas matrizes também podem ser multiplicadas para dar o produto *P* = *MN*, de acordo com a regra

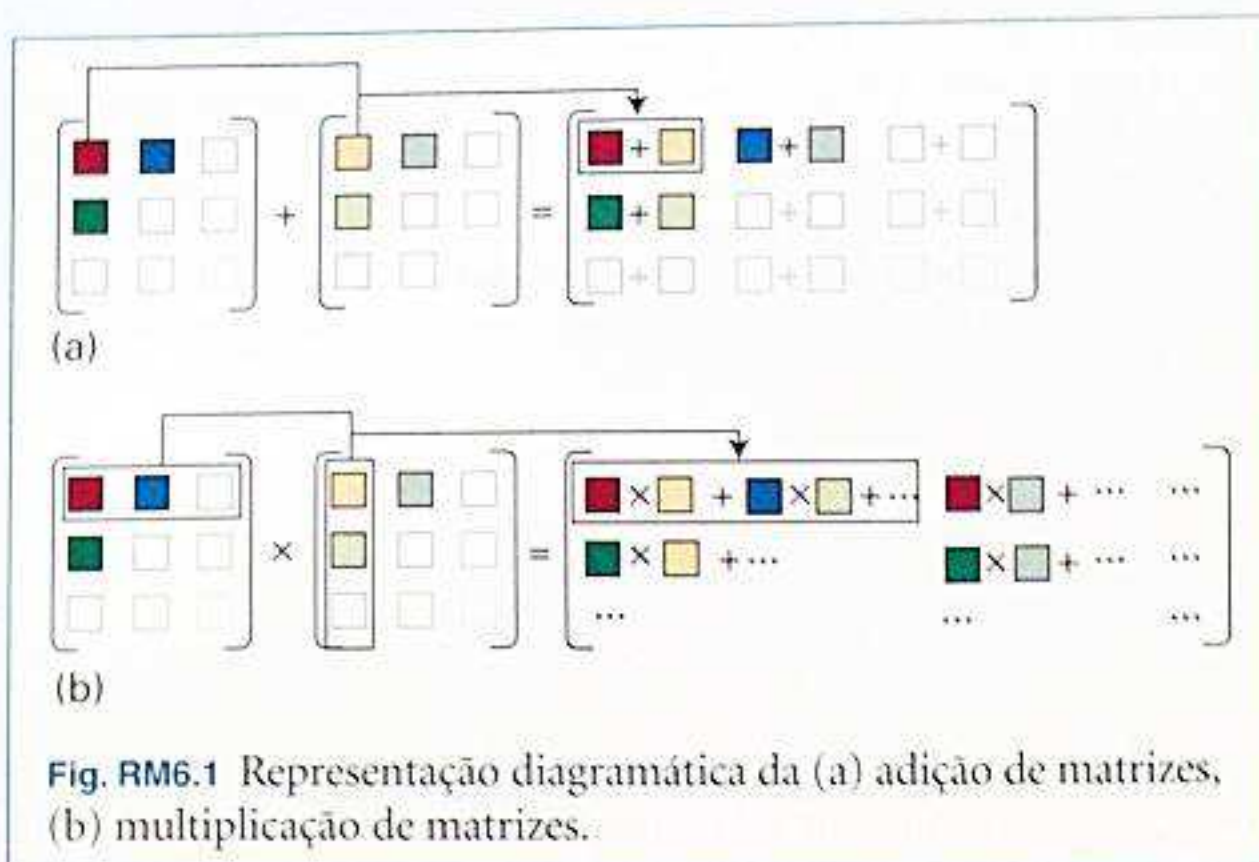
$$P_{rc} = \sum_{n} M_{rn} N_{nc} \qquad \text{(RM6.5)}$$

Multiplicação de matrizes

Estes procedimentos estão ilustrados na Fig. RM6.1. Deve ser observado que, em geral, $MN \neq NM$, isto é, a multiplicação de matrizes é, em geral, não comutativa (ou seja, depende da ordem da multiplicação).

(a)

(b)

Fig. RM6.1 Representação diagramática da (a) adição de matrizes, (b) multiplicação de matrizes.

• **Uma breve ilustração**

Considere as matrizes

$$M=\begin{pmatrix}1 & 2\\ 3 & 4\end{pmatrix} \quad \text{e} \quad N=\begin{pmatrix}5 & 6\\ 7 & 8\end{pmatrix}$$

A soma delas é

$$S=\begin{pmatrix}1 & 2\\ 3 & 4\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}5 & 6\\ 7 & 8\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}6 & 8\\ 10 & 12\end{pmatrix}$$

e o produto delas é

$$P=\begin{pmatrix}1 & 2\\ 3 & 4\end{pmatrix}\begin{pmatrix}5 & 6\\ 7 & 8\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1\times5+2\times7 & 1\times6+2\times8\\ 3\times5+4\times7 & 3\times6+4\times8\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}19 & 22\\ 43 & 50\end{pmatrix}$$

A **inversa** de uma matriz M é simbolizada por M^{-1} e é definida de forma que

$$MM^{-1} = M^{-1}M = 1 \qquad \boxed{\text{Inversa}} \qquad \text{(RM6.6)}$$

A inversa de uma matriz pode ser construída usando-se um programa matemático, de modo que a tediosa abordagem analítica raramente é necessária.

• **Uma breve ilustração**

Considere a matriz M da *primeira ilustração* desta seção. Um programa matemático dá o seguinte resultado:

$$M^{-1}=\begin{pmatrix}-2 & 1\\ \frac{3}{2} & -\frac{1}{2}\end{pmatrix}$$ •

RM6.3 Equações de autovalor

Uma **equação de autovalor** é uma equação da forma

$$Mx = \lambda x \qquad \boxed{\text{Equação de autovalor}} \qquad \text{(RM6.7a)}$$

em que M é uma matriz quadrada com n linhas e n colunas, λ é uma constante, o **autovalor**, e x é o **autovetor**, uma matriz $n \times 1$ (coluna) que satisfaz às condições da equação de autovalor e tem a forma:

$$x=\begin{pmatrix}x_1\\ x_2\\ \vdots\\ x_n\end{pmatrix}$$

Em geral, há n autovalores $\lambda^{(i)}$, $i = 1, 2, \ldots n$, e n autovetores correspondentes $x^{(i)}$. Escrevemos a Eq. RM6.7a (notando que $1x = x$) como

$$(M-\lambda 1)x = 0 \qquad \text{(RM6.7b)}$$

A Eq. RM6.7b tem uma solução somente se o determinante $|M-\lambda 1|$ dos coeficientes da matriz $M-\lambda 1$ for zero. Segue então que os n autovalores podem ser encontrados a partir da solução da **equação secular:**

$$|M-\lambda 1| = 0 \qquad \text{(RM6.8)}$$

Um breve comentário

Se a inversa de uma matriz $M-\lambda 1$ existe, então, da Eq. RM6.7b, $(M-\lambda 1)^{-1}(M-\lambda 1)x = x = 0$, uma solução trivial. Para uma solução não trivial, $(M-\lambda 1)^{-1}$ não pode existir, caso no qual a Eq. RM6.8 é válida.

• **Uma breve ilustração**

Usamos mais uma vez a matriz M da primeira *breve ilustração*, e escrevemos a Eq. RM6.7 como

$$\begin{pmatrix}1 & 2\\ 3 & 4\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x_1\\ x_2\end{pmatrix}=\lambda\begin{pmatrix}x_1\\ x_2\end{pmatrix} \quad \text{se rearranja em}$$

$$\begin{pmatrix}1-\lambda & 2\\ 3 & 4-\lambda\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x_1\\ x_2\end{pmatrix}=0$$

Expandimos essa última equação usando as regras de multiplicação matricial para obter

$$\begin{pmatrix}(1-\lambda)x_1+2x_2\\ 3x_1+(4-\lambda)x_2\end{pmatrix}=0$$

que simplesmente estabelece a existência de duas equações simultâneas

$$(1-\lambda)x_1+2x_2=0 \text{ e } 3x_1+(4-\lambda)x_2=0$$

A condição para que essas duas equações apresentem soluções é

$$|M-\lambda 1|=\begin{vmatrix}1-\lambda & 2\\ 3 & 4-\lambda\end{vmatrix}=(1-\lambda)(4-\lambda)-6=0$$

Esta condição corresponde à equação quadrática

$$\lambda^2-5\lambda-2=0$$

com soluções $\lambda = +5{,}372$ e $\lambda = -0{,}372$, os dois autovalores das equações originais. •

Os n autovalores da equação secular podem ser usados para encontrar os n autovetores correspondentes. Para fazer isso, começamos por considerar uma matriz X de dimensão $n \times n$ que será formada pelos autovetores correspondentes a todos os autovalores. Assim, se os autovalores são $\lambda_1, \lambda_2, \ldots$, e os n autovetores correspondentes são

$$x^{(1)}=\begin{pmatrix}x_1^{(1)}\\ x_2^{(1)}\\ \vdots\\ x_n^{(1)}\end{pmatrix} \quad x^{(2)}=\begin{pmatrix}x_1^{(2)}\\ x_2^{(2)}\\ \vdots\\ x_n^{(2)}\end{pmatrix}, \text{etc.} \qquad \text{(RM9a)}$$

a matriz X é

$$X=(x^{(1)},x^{(2)},\ldots,x^{(n)})=\begin{pmatrix}x_1^{(1)} & x_1^{(2)} & \ldots & x_1^{(n)}\\ x_2^{(1)} & x_2^{(2)} & \ldots & x_2^{(n)}\\ \vdots & \vdots & & \vdots\\ x_n^{(1)} & x_n^{(2)} & \ldots & x_n^{(n)}\end{pmatrix} \qquad \text{(RM9b)}$$

De forma semelhante, formamos uma matriz Λ de dimensão $n \times n$ com os autovalores λ ao longo da diagonal e o valor zero em todas as demais posições:

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_n \end{pmatrix} \quad \text{(RM6.10)}$$

Podemos agora agrupar todas as equações de autovalor $Mx^{(i)} = \lambda_i x^{(i)}$ em uma única equação matricial

$$MX = X\Lambda \quad \text{(RM6.11)}$$

- **Uma breve ilustração**

Estabelecemos na *breve ilustração* precedente que, se $M = \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix}$, então $\lambda_1 = +5{,}372$ e $\lambda_2 = -0{,}372$, com autovetores $x^{(1)} = \begin{pmatrix} x_1^{(1)} \\ x_2^{(1)} \end{pmatrix}$ e $x^{(2)} = \begin{pmatrix} x_1^{(2)} \\ x_2^{(2)} \end{pmatrix}$, respectivamente.

Obtemos

$$X = \begin{pmatrix} x_1^{(1)} & x_1^{(2)} \\ x_2^{(1)} & x_2^{(2)} \end{pmatrix} \qquad \Lambda = \begin{pmatrix} 5{,}372 & 0 \\ 0 & -0{,}372 \end{pmatrix}$$

A expressão $MX = X\Lambda$ se torna

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x_1^{(1)} & x_1^{(2)} \\ x_2^{(1)} & x_2^{(2)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1^{(1)} & x_1^{(2)} \\ x_2^{(1)} & x_2^{(2)} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 5{,}372 & 0 \\ 0 & -0{,}372 \end{pmatrix}$$

que se expande em

$$\begin{pmatrix} x_1^{(1)} + 2x_2^{(1)} & x_1^{(2)} + 2x_2^{(2)} \\ 3x_1^{(1)} + 4x_2^{(1)} & 3x_1^{(2)} + 4x_2^{(2)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 5{,}372x_1^{(1)} & -0{,}372x_1^{(2)} \\ 5{,}372x_2^{(1)} & -0{,}372x_2^{(2)} \end{pmatrix}$$

Esta é uma forma compacta de escrever as quatro equações

$$x_1^{(1)} + 2x_2^{(1)} = 5{,}372x_1^{(1)} \qquad x_1^{(2)} + 2x_2^{(2)} = -0{,}372x_1^{(2)}$$

$$3x_1^{(1)} + 4x_2^{(1)} = 5{,}372x_2^{(1)} \qquad 3x_1^{(2)} + 4x_2^{(2)} = -0{,}372x_2^{(2)}$$

correspondentes às duas equações simultâneas originais e suas duas raízes. ●

Por fim, obtemos X^{-1} a partir de X e multiplicamos a Eq. RM6.11 por X^{-1} à esquerda:

$$X^{-1}MX = X^{-1}X\Lambda = \Lambda \quad \text{(RM6.12)}$$

A estrutura da forma $X^{-1}MX$ é chamada de **transformação de similaridade**. Neste caso, a transformação de similaridade $X^{-1}MX$ torna M diagonal (porque Λ é diagonal). Segue que, se a matriz X que faz com que $X^{-1}MX$ seja diagonal é conhecida, então o problema está resolvido: a matriz diagonal, obtida deste modo, tem como autovalores os seus elementos diferentes de zero, e a matriz X, usada na transformação, tem os autovetores correspondentes como suas colunas. De forma geral, é melhor achar as soluções de equações de autovalores através de um programa matemático que esteja disponível.

- **Uma breve ilustração**

Para aplicar a transformação de similaridade, Eq. RM6.12, à matriz $\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix}$ da *breve ilustração* precedente é melhor usar um programa matemático para encontrar a forma de X. O resultado é

$$X = \begin{pmatrix} 0{,}416 & 0{,}825 \\ 0{,}909 & -0{,}566 \end{pmatrix}$$

Este resultado pode ser verificado efetuando-se a multiplicação

$$X^{-1}MX = \begin{pmatrix} 0{,}574 & 0{,}837 \\ 0{,}922 & -0{,}422 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0{,}416 & 0{,}825 \\ 0{,}909 & -0{,}566 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} 5{,}372 & 0 \\ 0 & -0.372 \end{pmatrix}$$

O resultado é, de fato, a matriz diagonal Λ calculada na *breve ilustração* prévia. Segue-se que os autovetores $x^{(1)}$ e $x^{(2)}$ são

$$x^{(1)} = \begin{pmatrix} 0{,}416 \\ 0{,}909 \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad x^{(2)} = \begin{pmatrix} 0{,}825 \\ -0{,}566 \end{pmatrix}$$ ●

Seção de informações gerais

Sumário

Parte 1 Diagramas

Parte 2 Seção de Dados

Apresenta-se a seguir uma relação de todas as tabelas existentes no texto. As tabelas que estão incluídas nesta *Seção de dados* estão assinaladas com um asterisco (*).

Parte 1 Diagramas

As leis dos gases (Capítulo 1)

As leis dos gases (Capítulo 1)

Fator de compressibilidade $Z = pV_m/RT$

Gás — Perfeito? Sim → $pV = nRT$

n, T constantes → $p \propto 1/V$ Lei de Boyle

n, p constantes → $V \propto T$ Lei de Charles

n, V constantes → $p \propto T$

$V_m = RT/p$ Volume molar

Não → $pV_m = RT\{1 + B/V_m + C/V_m^2 + ...\}$ Equação do virial

$p = RT/(V_m - b) - a/V_m^2$ Equação de van der Waals → $V_c = 3b$, $p_c = a/27b^2$, $T_c = 8a/27Rb$ Constantes críticas → $Z_c = 3/8$

A Primeira Lei (Capítulo 2)

U, H ($H = U + pV$)

Para calcular o trabalho → $dw = -p_{ex}dV$

Pressão externa constante? → $w = -p_{ex}\Delta V$

Reversível? → $dw = -pdV$

Gás perfeito, isotérmico? → $w = -RT\ln(V_f/V_i)$

Gás perfeito, adiabático? → $w = -C_V\Delta T$

Variação com o volume? → Pressão interna $\pi_T = (\partial U/\partial V)_T$ → Gás perfeito? → $\pi_T = 0$

Variação com a temperatura? → Capacidades caloríficas $C_V = (\partial U/\partial T)_V$, $C_p = (\partial H/\partial T)_p$ → Gás perfeito? → $C_p - C_V = nR$

Para calcular a transferência de calor:

V constante? → $\Delta U = q_V$ → $\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta\nu_g RT$ (Gás perfeito?)

p constante? → $\Delta H = q_p$ → $\Delta_r H = \sum_J \nu_J \Delta_f H(J)$

Variação com a temperatura? → $\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT$ Lei de Kirchhoff

A Segunda Lei (Capítulo 3)

$dS = dq_{rev}/T$

Transformação espontânea → $dS_{tot} > 0$

Variação de volume → Gás perfeito, expansão isotérmica → $\Delta S = R\ln(V_f/V_i)$ → Reversível: Sim → $\Delta S_{tot} = 0$; Não → $\Delta S_{tot} > 0$

Transição de fase → $\Delta_{trs}S = \Delta_{trs}H/T_{trs}$

Variação de temperatura → Capacidade calorífica constante? Sim → $\Delta S = C\ln(T_f/T_i)$; Não → $\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C}{T} dT$

$G = H - TS$, $A = U - TS$

Transformação espontânea: p, T constantes → $dG < 0$; V, T constantes → $dA < 0$

p, T constantes → $dw_{máx,e} = dG$

T constante → $dw_{máx} = dA$

Variação com a temperatura → $(\partial G/\partial T)_p = -S$

Variação com a pressão → $(\partial G/\partial p)_T = V$

Incompreensível → $G_m(p_f) = G_m(p_i) + V_m(p_f - p_i)$

Gás perfeito → $G_m(p_f) = G_m(p_i) + RT\ln(p_f/p_i)$

Equilíbrios físicos (Capítulos 4 e 5)

Curva de equilíbrio

$\mu(\alpha,p,T) = \mu(\beta,p,T)$

$dp/dT = \Delta_{trs}S/\Delta_{trs}V$

Equação de Clapeyron

$dp/dT = \Delta_{trs}H/T\Delta_{trs}V$

Vapor como gás perfeito

$d\ln p/dT = \Delta_{vap}H/RT^2$

Equação de Clausius–Clapeyron

$F = C - P + 2$

Regra das fases

$\mu_J = (\partial G/\partial n_J)_{p,T,n'}$

$\sum_J n_J d\mu_J = 0$

Equação de Gibbs-Duhem

$G = \sum_J n_J \mu_J$

Mistura ideal

$\Delta_{mis}G = nRT\{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\}$

$\Delta_{mis}S = -R\{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\}$

$\Delta_{mis}H = 0$

$\Delta T = K_{f\,ou\,b}b$

$\Pi = [B]RT$

Equação de van't Hoff

Equilíbrios químicos (Capítulo 6)

Equilíbrios químicos (Capítulo 6)

$\mu_J = \mu_J^{\circ} + RT\ln a_J$

$\Delta_r G = (\partial G/\partial \xi)_{p,T}$

$\Delta_r G = \Delta_r G^{\circ} + RT\ln Q$

Equilíbrio

$\Delta_r G^{\circ} = -RT\ln K$

$Q = \prod_J a_J^{\nu_J}$

$K = Q_{equilíbrio}$

$\Delta_r G = -\nu FE_{célula}$

$E_{célula} = E^{\circ}_{célula} - (RT/\nu F)\ln Q$

Equação de Nernst

$dE^{\circ}_{célula}/dT = \Delta_r S^{\circ}/\nu F$

Parte 2 Seção de dados

As tabelas vistas a seguir reproduzem e expandem os dados fornecidos nas pequenas tabelas apresentadas ao longo do texto, e seguem a sua numeração. Os estados-padrão se referem a pressão de $p^{\circ} = 1$ bar. As referências gerais são as seguintes:

AIP: D.E. Gray (ed.), *American Institute of Physics handbook*. McGraw-Hill, New York (1972).
E: J. Emsley, *The elements*. Oxford University Press (1991).
HCP: D.R. Lide (ed.), *Handbook of chemistry and physics*. CRC Press, Boca Raton (2000).
JL: A.M. James and M.P. Lord, *Macmillan's chemical and physical data*. Macmillan, London (1992).
KL: G.W.C. Kaye and T.H. Laby (ed.), *Tables of physical and chemical constants*. Longman, London (1973).
LR: G.N. Lewis and M. Randall, revised by K.S. Pitzer and L. Brewer, *Thermodynamics*. McGraw-Hill, New York (1961).
NBS: NBS tables of chemical thermodynamic properties, published as *J. Phys. Chem. Reference Data*, 11, Supplement 2 (1982).
RS: R.A. Robinson and R.H. Stokes, *Electrolyte solutions*, Butterworth, London (1959).
TDOC: J.B. Pedley, J.D. Naylor, and S.P. Kirby, *Thermochemical data of organic compounds*. Chapman & Hall, London (1986).

Propriedades físicas de algumas substâncias

	$\rho/(g\ cm^{-3})$ a 293 K†	T_f/K	T_{eb}/K
Elementos			
Alumínio(s)	2,698	933,5	2740
Argônio(g)	1,381	83,8	87,3
Boro(s)	2,340	2573	3931
Bromo(l)	3,123	265,9	331,9
Carbono(s, diamante)	3,513		
Carbono(s, grafita)	2,260	3700s	
Chumbo(s)	11,350	600,6	2013
Cloro(g)	1,507	172,2	239,2
Cobre(s)	8,960	1357	2840
Criptônio(g)	2,413	116,6	120,8
Enxofre(s, α)	2,070	386,0	717,8
Ferro(s)	7,874	1808	3023
Flúor(g)	1,108	53,5	85,0
Fósforo(s, branco)	1,820	317,3	553
Hélio(g)	0,125		4,22
Hidrogênio(g)	0,071	14,0	20,3
Iodo(s)	4,930	386,7	457,5
Lítio(s)	0,534	453,7	1620
Magnésio(s)	1,738	922,0	1363
Mercúrio(l)	13,546	234,3	629,7
Neônio(g)	1,207	24,5	27,1
Nitrogênio(g)	0,880	63,3	77,4
Ouro(s)	19,320	1338	3080
Oxigênio(g)	1,140	54,8	90,2
Potássio(s)	0,862	336,8	1047
Prata(s)	10,500	1235	2485
Sódio(s)	0,971	371,0	1156
Urânio(s)	18,950	1406	4018
Xenônio(g)	2,939	161,3	166,1
Zinco(s)	7,133	692,7	1180

	$\rho/(g\ cm^{-3})$ a 293 K†	T_f/K	T_{eb}/K
Compostos inorgânicos			
$CaCO_3$(s, calcita)	2,71	1612	1171d
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$(s)	2,284	383($-H_2O$)	423($-5H_2O$)
HBr(g)	2,77	184,3	206,4
HCl(g)	1,187	159,0	191,1
HI(g)	2,85	222,4	237,8
H_2O(l)	0,997	273,2	373,2
D_2O(l)	1,104	277,0	374,6
NH_3(g)	0,817	195,4	238,8
KBr(s)	2,750	1003	1708
KCl(s)	1,984	1049	1773s
NaCl(s)	2,165	1074	1686
H_2SO_4(l)	1,841	283,5	611,2
Compostos orgânicos			
Acetaldeído, CH_3CHO(l)	0,788	152	293
Acetona, $(CH_3)_2CO$(l)	0,787	178	329
Ácido acético, CH_3COOH(l)	1,049	289,8	391
Anilina, $C_6H_5NH_2$(l)	1,026	267	457
Antraceno, $C_{14}H_{10}$(s)	1,243	490	615
Benzeno, C_6H_6(l)	0,879	278,6	353,2
Clorofórmio, $CHCl_3$(l)	1,499	209,6	334
Etanol, C_2H_5OH(l)	0,789	156	351,4
Fenol, C_6H_5OH(s)	1,073	314,1	455,0
Formaldeído, HCHO(g)		181	254,0
Glicose, $C_6H_{12}O_6$(s)	1,544	415	
Metano, CH_4(g)		90,6	111,6
Metanol, CH_3OH(l)	0,791	179,2	337,6
Naftaleno, $C_{10}H_8$(s)	1,145	353,4	491
Octano, C_8H_{18}(l)	0,703	216,4	398,8
Sacarose, $C_{12}H_{22}O_{11}$(s)	1,588	457d	
Tetracloreto de carbono, CCl_4(l)	1,63	250	349,9

d: decompõe-se; s: sublima; Fontes: AIP, E, HCP, KL. † Para gass, nos seus respectivos pontos de ebulição.

Massas e abundâncias naturais de alguns nuclídeos

Nuclídeo		m/m_u	Abundância/%
H	^{1}H	1,0078	99,985
	^{2}H	2.0140	0,015
He	^{3}He	3,0160	0,000 13
	^{4}He	4,0026	100
Li	^{6}Li	6,0151	7,42
	^{7}Li	7,0160	92,58
B	^{10}B	10,0129	19,78
	^{11}B	11,0093	80,22
C	^{12}C	12*	98,89
	^{13}C	13,0034	1,11
N	^{14}N	14,0031	99,63
	^{15}N	15,0001	0,37
O	^{16}O	15,9949	99,76
	^{17}O	16,9991	0,037
	^{18}O	17,9992	0,204
F	^{19}F	18,9984	100
P	^{31}P	30,9738	100
S	^{32}S	31,9721	95,0
	^{33}S	32,9715	0,76
	^{34}S	33,9679	4,22
Cl	^{35}Cl	34,9688	75,53
	^{37}Cl	36,9651	24,4
Br	^{79}Br	78,9183	50,54
	^{81}Br	80,9163	49,46
I	^{127}I	126,9045	100

* Valor exato.

Tabela 1.4 Segundo coeficiente do virial, $B/(cm^3\ mol^{-1})$

	100 K	273 K	373 K	600 K
Ar (atmosfera)	−167,3	−13,5	3,4	19,0
Ar	−187,0	−21,7	−4,2	11,9
CH_4		−53,6	−21,2	8,1
CO_2		−142	−72,2	−12,4
H_2	−2,0	13,7	15,6	
He	11,4	12,0	11,3	10,4
Kr		−62,9	−28,7	1,7
N_2	−160,0	−10,5	6,2	21,7
Ne	−6,0	10,4	12,3	13,8
O_2	−197,5	−22,0	−3,7	12,9
Xe		−153,7	−81,7	−19,6

Fonte: AIP, JL. Os valores são os dos coeficientes da Eq. 19b da Seção 1.3b; converter para os da Eq. 1.19a usando $B' = B/RT$.
Para o argônio a 273 K, $C = 1200\ cm^6\ mol^{-1}$.

Tabela 1.5 Constantes críticas dos gases

	p_c/atm	$V_c/(cm^3\ mol^{-1})$	T_c/K	Z_c	T_B/K
Ar	48,00	75,25	150,72	0,292	411,5
Br_2	102	135	584	0,287	
C_2H_4	50,50	124	283,1	0,270	
C_2H_6	48,20	148	305,4	0,285	
C_6H_6	48,6	260	562,7	0,274	
CH_4	45,6	98,7	190,6	0,288	510,0
Cl_2	76,1	124	417,2	0,276	
CO_2	72,85	94,0	304,2	0,274	714,8
F_2	55	144			
H_2	12,8	64,99	33,23	0,305	110,0
H_2O	218,3	55,3	647,4	0,227	
HBr	84,0	363,0			
HCl	81,5	81,0	324,7	0,248	
He	2,26	57,76	5,21	0,305	22,64
HI	80,8	423,2			
Kr	54,27	92,24	209,39	0,291	575,0
N_2	33,54	90,10	126,3	0,292	327,2
Ne	26,86	41,74	44.44	0,307	122,1
NH_3	111,3	72,5	405,5	0,242	
O_2	50,14	78,0	154,8	0,308	405,9
Xe	58,0	118,8	289,75	0,290	768,0

Fonte: AIP, KL.

Tabela 1.6 Coeficientes de van der Waals

	a/(atm dm^6 mol^{-2})	b/(10^{-2} dm^3 mol^{-1})		a/(atm dm^6 mol^{-2})	b/(10^{-2} dm^3 mol^{-1})
Ar	1,337	3,20	H_2S	4,484	4,34
C_2H_4	4,552	5,82	He	0,0341	2,38
C_2H_6	5,507	6,51	Kr	5,125	1,06
C_6H_6	18,57	11,93	N_2	1,352	3,87
CH_4	2,273	4,31	Ne	0,205	1,67
Cl_2	6,260	5,42	NH_3	4,169	3,71
CO	1,453	3,95	O_2	1,364	3,19
CO_2	3,610	4,29	SO_2	6,775	5,68
H_2	0,2420	2,65	Xe	4,137	5,16
H_2O	5,464	3,05			

Dados: HCP.

Tabela 2.2 Variação da capacidade calorífica molar com a temperatura†

	a	b/(10^{-3} K^{-1})	c/(10^5 K^2)
Gases monoatômicos			
	20,78	0	0
Outros gases			
Br_2	37,32	0,50	−1,26
Cl_2	37,03	0,67	−2,85
CO_2	44,22	8,79	−8,62
F_2	34,56	2,51	−3,51
H_2	27,28	3,26	0,50
I_2	37,40	0,59	−0,71
N_2	28,58	3,77	−0,50
NH_3	29,75	25,1	−1,55
O_2	29,96	4,18	−1,67
Líquidos (entre a fusão e a ebulição)			
$C_{10}H_8$, naftaleno	79,5	0,4075	0
I_2	80,33	0	0
H_2O	75,29	0	0
Sólidos			
Al	20,67	12,38	0
C (grafita)	16,86	4,77	−8,54
$C_{10}H_8$, naftaleno	−115,9	$3,920 \times 10^3$	0
Cu	22,64	6,28	0
I_2	40,12	49,79	0
NaCl	45,94	16,32	0
Pb	22,13	11,72	0,96

† Para $C_{p,m}/(\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1}) = a + bT + c/T^2$.

Fonte: LR.

Tabela 2.3 Entalpias-padrão de fusão e vaporização na temperatura de transição, $\Delta_{trs}H^{\ominus}/(\mathrm{kJ\ mol^{-1}})$

	T_f/K	Fusão	T_{eb}/K	Vaporização
Elementos				
Ag	1234	11,30	2436	250,6
Ar	83,81	1,188	87,29	6,506
Br_2	265,9	10,57	332,4	29,45
Cl_2	172,1	6,41	239,1	20,41
F_2	53,6	0,26	85,0	3,16
H_2	13,96	0,117	20,38	0,916
He	3,5	0,021	4,22	0,084
Hg	234,3	2,292	629,7	59,30
I_2	386,8	15,52	458,4	41,80
N_2	63,15	0,719	77,35	5,586
Na	371,0	2,601	1156	98,01
O_2	54,36	0,444	90,18	6,820
Xe	161	2,30	165	12,6
K	336,4	2,35	1031	80,23
Compostos inorgânicos				
CO_2	217,0	8,33	194,6	25,23s
CS_2	161,2	4,39	319,4	26,74
H_2O	273,15	6,008	373,15	40,656
				44,016 a 298 K
H_2S	187,6	2,377	212,8	18,67
H_2SO_4	283,5	2,56		
NH_3	195,4	5,652	239,7	23,35
Compostos orgânicos				
CH_4	90,68	0,941	111,7	8,18
CCl_4	250,3	2,47	349,9	30,00
C_2H_6	89,85	2,86	184,6	14,7
C_6H_6	278,61	10,59	353,2	30,8
C_6H_{14}	178	13,08	342,1	28,85
$C_{10}H_8$	354	18,80	490,9	51,51
CH_3OH	175,2	3,16	337,2	35,27
				37,99 a 298 K
C_2H_5OH	158,7	4,60	352	43,5

Fonte: AIP; s simboliza a sublimação.

Tabela 2.5 Entalpias de rede a 298 K, $\Delta H_L^{\ominus}/(\mathrm{kJ\ mol^{-1}})$

	F	Cl	Br	I
Halogenetos				
Li	1037	852	815	761
Na	926	787	752	705
K	821	717	689	649
Rb	789	695	668	632
Cs	750	676	654	620
Ag	969	912	900	886
Be		3017		
Mg		2524		
Ca		2255		
Sr		2153		

Óxidos							
MgO	3850	CaO	3461	SrO	3283	BaO	3114
Sulfetos							
MgS	3406	CaS	3119	SrS	2974	BaS	2832

Entradas se referem a $(MX(s) \rightarrow M^+(g) + X^-(g))$.
Dados: Principalmente de *J. Chem. Phys.* 31, 1646 (1959).

Tabela 2.6 Dados termodinâmicos de compostos orgânicos a 298 K

	$M/(\text{g mol}^{-1})$	$\Delta_f H^\circ/(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta_f G^\circ/(\text{kJ mol}^{-1})$	$S_m^\circ/(\text{J K}^{-1}\text{ mol}^{-1})$†	$C_{p,m}^\circ/(\text{J K}^{-1}\text{ mol}^{-1})$	$\Delta_c H^\circ/(\text{kJ mol}^{-1})$
C(s) (grafita)	12,011	0	0	5,740	8,527	−393,51
C(s) (diamante)	12,011	+1,895	+2,900	2,377	6,113	−395,40
CO_2(g)	44,040	−393,51	−394,36	213,74	37,11	
Hidrocarbonetos						
CH_4(g), metano	16,04	−74,81	−50,72	186,26	35,31	−890
CH_3(g), metila	15,04	+145,69	+147,92	194,2	38,70	
C_2H_2(g), etino	26,04	+226,73	+209,20	200,94	43,93	−1300
C_2H_4(g), eteno	28,05	+52,26	+68,15	219,56	43,56	−1411
C_2H_6(g), etano	30,07	−84,68	−32,82	229,60	52,63	−1560
C_3H_6(g), propeno	42,08	+20,42	+62,78	267,05	63,89	−2058
C_3H_6(g), ciclopropano	42,08	+53,30	+104,45	237,55	55,94	−2091
C_3H_8(g), propano	44,10	−103,85	−23,49	269,91	73,5	−2220
C_4H_8(g), 1-buteno	56,11	−0,13	+71,39	305,71	85,65	−2717
C_4H_8(g), *cis*-2-buteno	56,11	−6,99	+65,95	300,94	78,91	−2710
C_4H_8(g), *trans*-2-buteno	56,11	−11,17	+63,06	296,59	87,82	−2707
C_4H_{10}(g), butano	58,13	−126,15	−17,03	310,23	97,45	−2878
C_5H_{12}(g), pentano	72,15	−146,44	−8,20	348,40	120,2	−3537
C_5H_{12}(l)	72,15	−173,1				
C_6H_6(l), benzeno	78,12	+49,0	+124,3	173,3	136,1	−3268
C_6H_6(g)	78,12	+82,93	+129,72	269,31	81,67	−3302
C_6H_{12}(l), ciclo-hexano	84,16	−156	+26,8	204,4	156,5	−3920
C_6H_{14}(l), hexano	86,18	−198,7		204,3		−4163
$C_6H_5CH_3$(g), metilbenzeno (tolueno)	92,14	+50,0	+122,0	320,7	103,6	−3953
C_7H_{16}(l), heptano	100,21	−224,4	+1,0	328,6	224,3	
C_8H_{18}(l), octano	114,23	−249,9	+6,4	361,1		−5471
C_8H_{18}(l), iso-octano	114,23	−255,1				−5461
$C_{10}H_8$(s), naftaleno	128,18	+78,53				−5157
Álcoois e fenóis						
CH_3OH(l), metanol	32,04	−238,66	−166,27	126,8	81,6	−726
CH_3OH(g)	32,04	−200,66	−161,96	239,81	43,89	−764
C_2H_5OH(l), etanol	46,07	−277,69	−174,78	160,7	111,46	−1368
C_2H_5OH(g)	46,07	−235,10	−168,49	282,70	65,44	−1409
C_6H_5OH(s), fenol	94,12	−165,0	−50,9	146,0		−3054
Ácidos carboxílicos, hidroxiácidos e ésteres						
HCOOH(l), fórmico	46,03	−424,72	−361,35	128,95	99,04	−255
CH_3COOH(l), acético	60,05	−484,5	−389,9	159,8	124,3	−875
CH_3COOH(aq)	60,05	−485,76	−396,46	178,7		
CH_3CO_2-(aq)	59,05	−486,01	−369,31	+86,6	−6,3	
(COOH)2(s), oxálico	90,04	−827,2			117	−254
C_6H_5COOH(s), benzoico	122,13	−385,1	−245,3	167,6	146,8	−3227
$CH_3CH(OH)COOH$(s), lático	90,08	−694,0				−1344
CH_3COOC_2H5(l), acetato de etila	88,11	−479,0	−332,7	259,4	170,1	−2231

(continua)

Tabela 2.6 Dados termodinâmicos de compostos orgânicos a 298 K *(Continuação)*

	$M/(g\ mol^{-1})$	$\Delta_f H^{\circ}/(kJ\ mol^{-1})$	$\Delta_f G^{\circ}/(kJ\ mol^{-1})$	$S^{\circ}_m/(J\ K^{-1}\ mol^{-1})$†	$C^{\circ}_{p,m}/(J\ K^{-1}\ mol^{-1})$	$\Delta_c H^{\circ}/(kJ\ mol^{-1})$
Aldeídos e cetonas						
$HCHO(g)$, metanal	30,03	−108,57	−102,53	218,77	35,40	−571
$CH_3CHO(g)$, etanal	44,05	−192,30	−128,12	160,2		−1166
$CH_3CHO(g)$	44,05	−166,19	−128,86	250,3	57,3	−1192
$CH_3COCH_3(l)$, propanona	58,08	−248,1	−155,4	200,4	124,7	−1790
Açúcares						
$C_6H_{12}O_6(s)$, α-D-glicose	180,16	−1274				−2808
$C_6H_{12}O_6(s)$, β-D-glicose	180,16	−1268	−910	212		
$C_6H_{12}O_6(s)$, β-D-frutose	180,16	−1266				−2810
$C_{12}H_{22}O_{11}(s)$, sacarose	342,30	−2222	−1543	360,2		−5645
Compostos nitrogenados						
$CO(NH_2)_2(s)$, ureia	60,06	−333,51	−197,33	104,60	93,14	−632
$CH_3NH_2(g)$, metilamina	31,06	−22,97	+32,16	243,41	53,1	−1085
$C_6H_5NH_2(l)$, anilina	93,13	+31,1				−3393
$CH_2(NH_2)COOH(s)$, glicina	75,07	−532,9	−373,4	103,5	99,2	−969

Fonte: NBS. TDOC. As entropias padrão dos íons podem ser positivas ou negativas porque os valores são relativos à entropia do íon hidrogênio.

Tabela 2.8 Dados termodinâmicos de elementos e compostos inorgânicos a 298 K

	$M/(g\ mol^{-1})$	$\Delta_f H^{\circ}/(kJ\ mol^{-1})$	$\Delta_f G^{\circ}/(kJ\ mol^{-1})$	$S^{\circ}_m/(J\ K^{-1}\ mol^{-1})$†	$C^{\circ}_{p,m}/(J\ K^{-1}\ mol^{-1})$
Alumínio					
$Al(s)$	26,98	0	0	28,33	24,35
$Al(l)$	26,98	+10,56	+7,20	39,55	24,21
$Al(g)$	26,98	+326,4	+285,7	164,54	21,38
$Al^{3+}(g)$	26,98	+5483,17			
$Al^{3+}(aq)$	26,98	−531	−485	−321,7	
$Al_2O_3(s,\alpha)$	101,96	−1675,7	−1582,3	50,92	79,04
$AlCl_3(s)$	133,24	−704,2	−628,8	110,67	91,84
Antimônio					
$Sb(s)$	121,75	0	0	45,69	25,23
$SbH_3(g)$	124,77	+145,11	+147,75	232,78	41,05
Argônio					
$Ar(g)$	39,95	0	0	154,84	20,786
Arsênio					
$As(s,\alpha)$	74,92	0	0	35,1	24,64
$As(g)$	74,92	+302,5	+261,0	174,21	20,79
$As_4(g)$	299,69	+143,9	+92,4	314	
$AsH_3(g)$	77,95	+66,44	+68,93	222,78	38,07
Bário					
$Ba(s)$	137,34	0	0	62,8	28,07
$Ba(g)$	137,34	+180	+146	170,24	20,79
$Ba^{2+}(aq)$	137,34	−537,64	−560,77	+9,6	
$BaO(s)$	153,34	−553,5	−525,1	70,43	47,78
$BaCl_2(s)$	208,25	−858,6	−810,4	123,68	75,14

(continua)

Tabela 2.8 Dados termodinâmicos de elementos e compostos inorgânicos a 298 K *(Continuação)*

	M/(g mol^{-1})	$\Delta_f H^\circ$/(kJ mol^{-1})	$\Delta_f G^\circ$/(kJ mol^{-1})	S°_m/(J K^{-1} mol^{-1})†	$C^\circ_{p,m}$/(J K^{-1} mol^{-1})
Berílio					
Be(s)	9,01	0	0	9,50	16,44
Be(g)	9,01	+324,3	+286,6	136,27	20,79
Bismuto					
Bi(s)	208,98	0	0	56,74	25,52
Bi(g)	208,98	+207,1	+168,2	187,00	20,79
Bromo					
Br_2(l)	159,82	0	0	152,23	75,689
Br_2(g)	159,82	+30,907	+3,110	245,46	36,02
Br(g)	79,91	+111,88	+82,396	175,02	20,786
Br^-(g)	79,91	−219,07			
Br^-(aq)	79,91	−121,55	−103,96	+82,4	−141,8
HBr(g)	90,92	−36,40	−53,45	198,70	29,142
Cádmio					
Cd(s, γ)	112,40	0	0	51,76	25,98
Cd(g)	112,40	+112,01	+77,41	167,75	20,79
Cd_{2+}(aq)	112,40	−75,90	−77,612	−73,2	
CdO(s)	128,40	−258,2	−228,4	54,8	43,43
$CdCO_3$(s)	172,41	−750,6	−669,4	92,5	
Cálcio					
Ca(s)	40,08	0	0	41,42	25,31
Ca(g)	40,08	+178,2	+144,3	154,88	20,786
Ca_{2+}(aq)	40,08	−542,83	−553,58	−53,1	
CaO(s)	56,08	−635,09	−604,03	39,75	42,80
$CaCO_3$(s) (calcita)	100,09	−1206,9	−1128,8	92,9	81,88
$CaCO_3$(s) (aragonita)	100,09	−1207,1	−1127,8	88,7	81,25
CaF_2(s)	78,08	−1219,6	−1167,3	68,87	67,03
$CaCl_2$(s)	110,99	−795,8	−748,1	104,6	72,59
$CaBr_2$(s)	199,90	−682,8	−663,6	130	
Carbono (para compostos 'orgânicos' de carbono; veja a Tabela 14.5)					
C(s) (grafita)	12,011	0	0	5,740	8,527
C(s) (diamante)	12,011	+1,895	+2,900	2,377	6,113
C(g)	12,011	+716,68	+671,26	158,10	20,838
C_2(g)	24,022	+831,90	+775,89	199,42	43,21
CO(g)	28,011	−110,53	−137,17	197,67	29,14
CO_2(g)	44,010	−393,51	−394,36	213,74	37,11
CO_2(aq)	44,010	−413,80	−385,98	117,6	
H_2CO_3(aq)	62,03	−699,65	−623,08	187,4	
HCO_3^-(aq)	61,02	−691,99	−586,77	+91,2	
CO_{23}^-(aq)	60,01	−677,14	−527,81	−56,9	
CCl_4(l)	153,82	−135,44	−65,21	216,40	131,75
CS_2(l)	76,14	+89,70	+65,27	151,34	75,7
HCN(g)	27,03	+135,1	+124,7	201,78	35,86
HCN(l)	27,03	+108,87	+124,97	112,84	70,63
CN_-(aq)	26,02	+150,6	+172,4	+94,1	
Césio					
Cs(s)	132,91	0	0	85,23	32,17
Cs(g)	132,91	+76,06	+49,12	175,60	20,79
Cs^+(aq)	132,91	−258,28	−292,02	+133,05	−10,5

(continua)

Tabela 2.8 Dados termodinâmicos de elementos e compostos inorgânicos a 298 K *(Continuação)*

	M/(g mol^{-1})	$\Delta_f H^{\circ}$/(kJ mol^{-1})	$\Delta_f G^{\circ}$/(kJ mol^{-1})	S°_m/(J K^{-1} mol^{-1})†	$C^{\circ}_{p,m}$/(J K^{-1} mol^{-1})
Césio					
Cs(s)	132,91	0	0	85,23	32,17
Cs(g)	132,91	176,06	149,12	175,60	20,79
CsI(aq)	132,91	−258,28	−292,02	+133,05	210,5
Chumbo					
Pb(s)	207,19	0	0	64,81	26,44
Pb(g)	207,19	+195,0	+161,9	175,37	20,79
Pb^{2+}(aq)	207,19	−1,7	−24,43	+10,5	
PbO(s, amarelo)	223,19	−217,32	−187,89	68,70	45,77
PbO(s, vermelho)	223,19	−218,99	−188,93	66,5	45,81
PbO_2(s)	239,19	−277,4	−217,33	68,6	64,64
Cloro					
Cl_2(g)	70,91	0	0	223,07	33,91
Cl(g)	35,45	+121,68	+105,68	165,20	21,840
Cl^-(g)	34,45	−233,13			
Cl^-(aq)	35,45	−167,16	−131,23	+56,5	−136,4
HCl(g)	36,46	−92,31	−95,30	186,91	29,12
HCl(aq)	36,46	−167,16	−131,23	56,5	−136,4
Cobre					
Cu(s)	63,54	0	0	33,150	24,44
Cu(g)	63,54	+338,32	+298,58	166,38	20,79
Cu^+(aq)	63,54	+71,67	+49,98	+40,6	
Cu^{2+}(aq)	63,54	+64,77	+65,49	−99,6	
Cu_2O(s)	143,08	−168,6	−146,0	93,14	63,64
CuO(s)	79,54	−157,3	−129,7	42,63	42,30
$CuSO_4$(s)	159,60	−771,36	−661,8	109	100,0
$CuSO_4 \cdot H_2O$(s)	177,62	−1085,8	−918,11	146,0	134
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$(s)	249,68	−2279,7	−1879,7	300,4	280
Criptônio					
Kr(g)	83,80	0	0	164,08	20,786
Cromo					
Cr(s)	52,00	0	0	23,77	23,35
Cr(g)	52,00	+396,6	+351,8	174,50	20,79
CrO_{24}^{-}(aq)	115,99	−881,15	−727,75	+50,21	
Cr_2O_{2-}(aq)	215,99	−1490,3	−1301,1	+261,9	
Deutério					
D_2(g)	4,028	0	0	144,96	29,20
HD(g)	3,022	+0,318	−1,464	143,80	29,196
D_2O(g)	20,028	−249,20	−234,54	198,34	34,27
D_2O(l)	20,028	−294,60	−243,44	75,94	84,35
HDO(g)	19,022	−245,30	−233,11	199,51	33,81
HDO(l)	19,022	−289,89	−241,86	79,29	
Enxofre					
S(s, α) (rômbico)	32,06	0	0	31,80	22,64
S(s, β) (monoclínico)	32,06	+0,33	+0,1	32,6	23,6
S(g)	32,06	+278,81	+238,25	167,82	23,673
S_2(g)	64,13	+128,37	+79,30	228,18	32,47
S_{2-}(aq)	32,06	+33,1	+85,8	−14,6	
SO_2(g)	64,06	−296,83	−300,19	248,22	39,87
SO_3(g)	80,06	−395,72	−371,06	256,76	50,67
H_2SO_4(l)	98,08	−813,99	−690,00	156,90	138,9
H_2SO_4(aq)	98,08	−909,27	−744,53	20,1	−293
SO_{24}^{-}(aq)	96,06	−909,27	−744,53	+20,1	−293

(continua)

Tabela 2.8 Dados termodinâmicos de elementos e compostos inorgânicos a 298 K *(Continuação)*

	M/(g mol^{-1})	$\Delta_f H^{\circ}$/(kJ mol^{-1})	$\Delta_f G^{\circ}$/(kJ mol^{-1})	S°_{m}/(J K^{-1} mol^{-1})†	$C^{\circ}_{p,m}$/(J K^{-1} mol^{-1})
Enxofre					
HSO_4^-(aq)	97,07	−887,34	−755,91	+131,8	−84
H_2S(g)	34,08	−20,63	−33,56	205,79	34,23
H_2S(aq)	34,08	−39,7	−27,83	121	
HS_-(aq)	33,072	−17,6	+12,08	+62,08	
SF_6(g)	146,05	−1209	−1105,3	291,82	97,28
Estanho					
Sn(s, β)	118,69	0	0	51,55	26,99
Sn(g)	118,69	+302,1	+267,3	168,49	20,26
Sn_{2+}(aq)	118,69	−8,8	−27,2	−17	
SnO(s)	134,69	−285,8	−256,9	56,5	44,31
SnO_2(s)	150,69	−580,7	−519,6	52,3	52,59
Ferro					
Fe(s)	55,85	0	0	27,28	25,10
Fe(g)	55,85	+416,3	+370,7	180,49	25,68
Fe^{2+}(aq)	55,85	−89,1	−78,90	−137,7	
Fe^{3+}(aq)	55,85	−48,5	−4,7	−315,9	
Fe_3O_4(s) (magnetita)	231,54	−1118,4	−1015,4	146,4	143,43
Fe_2O_3(s) (hematita)	159,69	−824,2	−742,2	87,40	103,85
FeS(s, α)	87,91	−100,0	−100,4	60,29	50,54
FeS_2(s)	119,98	−178,2	−166,9	52,93	62,17
Flúor					
F_2(g)	38,00	0	0	202,78	31,30
F(g)	19,00	+78,99	+61,91	158,75	22,74
F_-(aq)	19,00	−332,63	−278,79	−13,8	−106,7
HF(g)	20,01	−271,1	−273,2	173,78	29,13
Fósforo					
P(s, wh)	30,97	0	0	41,09	23,840
P(g)	30,97	+314,64	+278,25	163,19	20,786
P_2(g)	61,95	+144,3	+103,7	218,13	32,05
P_4(g)	123,90	+58,91	+24,44	279,98	67,15
PH_3(g)	34,00	+5,4	+13,4	210,23	37,11
PCl_3(g)	137,33	−287,0	−267,8	311,78	71,84
PCl_3(l)	137,33	−319,7	−272,3	217,1	
PCl_5(g)	208,24	−374,9	−305,0	364,6	112,8
PCl_5(s)	208,24	−443,5			
H_3PO_3(s)	82,00	−964,4			
H_3PO_3(aq)	82,00	−964,8			
H_3PO_4(s)	94,97	−1279,0	−1119,1	110,50	106,06
H_3PO_4(l)	94,97	−1266,9			
H_3PO_4(aq)	94,97	−1277,4	−1018,7	−222	
PO_{34}^{-}(aq)	94,97	−1277,4	−1018,7	−221,8	
P_4O_{10}(s)	283,89	−2984,0	−2697,0	228,86	211,71
P_4O_6(s)	219,89	−1640,1			
Hélio					
He(g)	4,003	0	0	126,15	20,786
Hidrogênio (veja também deutério)					
H_2(g)	2,016	0	0	130,684	28,824
H(g)	1,008	+217,97	+203,25	114,71	20,784
H^+(aq)	1,008	0	0	0	0
H^+(g)	1,008	+1536,20			
H_2O(s)	18,015	37,99			
H_2O(l)	18,015	−285,83	−237,13	69,91	75,291
H_2O(g)	18,015	−241,82	−228,57	188,83	33,58
H_2O_2(l)	34,015	−187,78	−120,35	109,6	89,1

(continua)

Tabela 2.8 Dados termodinâmicos de elementos e compostos inorgânicos a 298 K *(Continuação)*

	M/(g mol^{-1})	$\Delta_f H^\circ$/(kJ mol^{-1})	$\Delta_f G^\circ$/(kJ mol^{-1})	S°_m/(J K^{-1} mol^{-1})†	$C^\circ_{p,m}$/(J K^{-1} mol^{-1})
Iodo					
I_2(s)	253,81	0	0	116,135	54,44
I_2(g)	253,81	+62,44	+19,33	260,69	36,90
I(g)	126,90	+106,84	+70,25	180,79	20,786
I^-(aq)	126,90	−55,19	−51,57	+111,3	−142,3
HI(g)	127,91	+26,48	+1,70	206,59	29,158
Lítio					
Li(s)	6,94	0	0	29,12	24,77
Li(g)	6,94	+159,37	+126,66	138,77	20,79
Li^+(aq)	6,94	−278,49	−293,31	+13,4	68,6
Magnésio					
Mg(s)	24,31	0	0	32,68	24,89
Mg(g)	24,31	+147,70	+113,10	148,65	20,786
Mg^{2+}(aq)	24,31	−466,85	−454,8	−138,1	
MgO(s)	40,31	−601,70	−569,43	26,94	37,15
$MgCO_3$(s)	84,32	−1095,8	−1012,1	65,7	75,52
$MgCl_2$(s)	95,22	−641,32	−591,79	89,62	71,38
Mercúrio					
Hg(l)	200,59	0	0	76,02	27,983
Hg(g)	200,59	+61,32	+31,82	174,96	20,786
Hg^{2+}(aq)	200,59	+171,1	+164,40	−32,2	
Hg_2^{2+}(aq)	401,18	+172,4	+153,52	+84,5	
HgO(s)	216,59	−90,83	−58,54	70,29	44,06
Hg_2Cl_2(s)	472,09	−265,22	−210,75	192,5	102
$HgCl_2$(s)	271,50	−224,3	−178,6	146,0	
HgS(s, negro)	232,65	−53,6	−47,7	88,3	
Neônio					
Ne(g)	20,18	0	0	146,33	20,786
Nitrogênio					
N_2(g)	28,013	0	0	191,61	29,125
N(g)	14,007	+472,70	+455,56	153,30	20,786
NO(g)	30,01	+90,25	+86,55	210,76	29,844
N_2O(g)	44,01	+82,05	+104,20	219,85	38,45
NO_2(g)	46,01	+33,18	+51,31	240,06	37,20
N_2O_4(g)	92,1	+9,16	+97,89	304,29	77,28
N_2O_5(s)	108,01	−43,1	+113,9	178,2	143,1
N_2O_5(g)	108,01	+11,3	+115,1	355,7	84,5
HNO_3(l)	63,01	−174,10	−80,71	155,60	109,87
HNO_3(aq)	63,01	−207,36	−111,25	146,4	−86,6
NO_3^-(aq)	62,01	−205,0	−108,74	+146,4	−86,6
NH_3(g)	17,03	−46,11	−16,45	192,45	35,06
NH_3(aq)	17,03	−80,29	−26,50	111,3	
NH_4^+(aq)	18,04	−132,51	−79,31	+113,4	79,9
NH_2OH(s)	33,03	−114,2			
HN_3(l)	43,03	+264,0	+327,3	140,6	43,68
HN_3(g)	43,03	+294,1	+328,1	238,97	98,87
N_2H_4(l)	32,05	+50,63	+149,43	121,21	139,3
NH_4NO_3(s)	80,04	−365,56	−183,87	151,08	84,1
NH_4Cl(s)	53,49	−314,43	−202,87	94,6	
Ouro					
Au(s)	196,97	0	0	47,40	25,42
Au(g)	196,97	+366,1	+326,3	180,50	20,79

(continua)

Tabela 2.8 Dados termodinâmicos de elementos e compostos inorgânicos a 298 K *(Continuação)*

	$M/(\mathrm{g\ mol^{-1}})$	$\Delta_f H^\circ/(\mathrm{kJ\ mol^{-1}})$	$\Delta_f G^\circ/(\mathrm{kJ\ mol^{-1}})$	$S^\circ_m/(\mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}})$†	$C^\circ_{p,m}/(\mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}})$
Oxigênio					
$O_2(g)$	31,999	0	0	205,138	29,355
$O(g)$	15,999	+249,17	+231,73	161,06	21,912
$O_3(g)$	47,998	+142,7	+163,2	238,93	39,20
$OH^-(aq)$	17,007	−229,99	−157,24	−10,75	−148,5
Potássio					
$K(s)$	39,10	0	0	64,18	29,58
$K(g)$	39,10	+89,24	+60,59	160,336	20,786
$K^+(g)$	39,10	+514,26			
$K^+(aq)$	39,10	−252,38	−283,27	+102,5	21,8
$KOH(s)$	56,11	−424,76	−379,08	78,9	64,9
$KF(s)$	58,10	−576,27	−537,75	66,57	49,04
$KCl(s)$	74,56	−436,75	−409,14	82,59	51,30
$KBr(s)$	119,01	−393,80	−380,66	95,90	52,30
$KI(s)$	166,01	−327,90	−324,89	106,32	52,93
Prata					
$Ag(s)$	107,87	0	0	42,55	25,351
$Ag(g)$	107,87	+284,55	+245,65	173,00	20,79
$Ag^+(aq)$	107,87	+105,58	+77,11	+72,68	21,8
$AgBr(s)$	187,78	−100,37	−96,90	107,1	52,38
$AgCl(s)$	143,32	−127,07	−109,79	96,2	50,79
$Ag_2O(s)$	231,74	−31,05	−11,20	121,3	65,86
$AgNO_3(s)$	169,88	−129,39	−33,41	140,92	93,05
Silício					
$Si(s)$	28,09	0	0	18,83	20,00
$Si(g)$	28,09	+455,6	+411,3	167,97	22,25
$SiO_2(s, \alpha)$	60,09	−910,94	−856,64	41,84	44,43
Sódio					
$Na(s)$	22,99	0	0	51,21	28,24
$Na(g)$	22,99	+107,32	+76,76	153,71	20,79
$Na^+(aq)$	22,99	−240,12	−261,91	+59,0	46,4
$NaOH(s)$	40,00	−425,61	−379,49	64,46	59,54
$NaCl(s)$	58,44	−411,15	−384,14	72,13	50,50
$NaBr(s)$	102,90	−361,06	−348,98	86,82	51,38
$NaI(s)$	149,89	−287,78	−286,06	98,53	52,09
Xenônio					
$Xe(g)$	131,30	0	0	169,68	20,786
Zinco					
$Zn(s)$	65,37	0	0	41,63	25,40
$Zn(g)$	65,37	+130,73	+95,14	160,98	20,79
$Zn^{2+}(aq)$	65,37	−153,89	−147,06	−112,1	46
$ZnO(s)$	81,37	−348,28	−318,30	43,64	40,25

Fonte: NBS. † Entropias-padrão de íons podem ser positivas ou negativas porque os valores são relativos à entropia do íon hidrogênio.

Tabela 2.9 Coeficientes de expansão, α, e compressibilidades isotérmicas, κ_T

	$\alpha/(10^{-4}\ K^{-1})$	$\kappa_T/(10^{-6}\ atm^{-1})$
Líquidos		
Benzeno	12,4	92,1
Tetracloreto de carbono	12,4	90,5
Etanol	11,2	76,8
Mercúrio	1,82	38,7
Água	2,1	49,6
Sólidos		
Cobre	0,501	0,735
Diamante	0,030	0,187
Ferro	0,354	0,589
Chumbo	0,861	2,21

Os valores se referem a 20°C.
Fonte: AIP(α), KL(κ_T).

Tabela 2.10 Temperaturas de inversão, pontos normais de congelamento e de ebulição, coeficientes Joule-Thomson a 1 atm e 298 K

	T_I/K	T_f/K	T_{eb}/K	μ/(K atm^{-1})
Ar	603			0,189 a 50°C
Argônio	723	83,8	87,3	
Dióxido de carbono	1500	194,7s		1,11 a 300 K
Hélio	40		4,22	−0,062
Hidrogênio	202	14,0	20,3	−0,03
Criptônio	1090	116,6	120,8	
Metano	968	90,6	111,6	
Neônio	231	24,5	27,1	
Nitrogênio	621	63,3	77,4	0,27
Oxigênio	764	54,8	90,2	0,31

s: sublima.
Fonte: AIP, JL, e M.W. Zemansky, *Heat and thermodynamics*. McGraw-Hill, New York (1957).

Tabela 3.1 Entropias-padrão (e temperaturas) de transições de fase, $\Delta_{trs}S^{\ominus}/(J\ K^{-1}\ mol^{-1})$

	Fusão (a T_f)	Vaporização (a T_{eb})
Ar	14,17 (a 83,8 K)	74,53 (a 87,3 K)
Br_2	39,76 (a 265,9 K)	88,61 (a 332,4 K)
C_6H_6	38,00 (a 278,6 K)	87,19 (a 353,2 K)
CH_3COOH	40,4 (a 289,8 K)	61,9 (a 391,4 K)
CH_3OH	18,03 (a 175,2 K)	104,6 (a 337,2 K)
Cl_2	37,22 (a 172,1 K)	85,38 (a 239,0 K)
H_2	8,38 (a 14,0 K)	44,96 (a 20,38 K)
H_2O	22,00 (a 273,2 K)	109,1 (a 373,2 K)
H_2S	12,67 (a 187,6 K)	87,75 (a 212,0 K)
He	4,8 (a 1,8 K e 30 bar)	19,9 (a 4,22 K)
N_2	11,39 (a 63,2 K)	75,22 (a 77,4 K)
NH_3	28,93 (a 195,4 K)	97,41 (a 239,73 K)
O_2	8,17 (a 54,4 K)	75,63 (a 90,2 K)

Fonte: AIP.

Tabela 3.2 Entropias-padrão de vaporização de líquidos em seus pontos normais de ebulição

	$\Delta_{vap}H^{\ominus}/(kJ\ mol^{-1})$	θ_{eb}/°C	$\Delta_{vap}S^{\ominus}/(J\ K^{-1}\ mol^{-1})$
Benzeno	30,8	80,1	+87,2
Dissulfeto de carbono	26,74	46,25	+83,7
Tetracloreto de carbono	30,00	76,7	+85,8
Ciclo-hexano	30,1	80,7	+85,1
Decano	38,75	174	+86,7
Éter dimetílico	21,51	−23	+86
Etanol	38,6	78,3	+110,0
Sulfeto de hidrogênio	18,7	−60,4	+87,9
Mercúrio	59,3	356,6	+94,2
Metano	8,18	−161,5	+73,2
Metanol	35,21	65,0	+104,1
Água	40,7	100,0	+109,1

Fonte: JL.

Tabela 3.3 Entropias-padrão da Terceira Lei a 298 K: veja as Tabelas 2.6 e 2.8

Tabela 3.4 Energias de Gibbs padrão de formação (a 298 K): veja as Tabelas 2.6 e 2.8

Tabela 3.6 O coeficiente de fugacidade do nitrogênio a 273 K

p/atm	ϕ	p/atm	ϕ
1	0,999 55	300	1,0055
10	0,9956	400	1,062
50	0,9912	600	1,239
100	0,9703	800	1,495
150	0,9672	1000	1,839
200	0,9721		

Fonte: LR.

Tabela 5.1 Constantes da lei de Henry para gases em água a 298 K, $K/(\text{kPa kg mol}^{-1})$

	Água	Benzeno
CH_4	$7{,}55 \times 10^4$	$44{,}4 \times 10^3$
CO_2	$3{,}01 \times 10^3$	$8{,}90 \times 10^2$
H_2	$1{,}28 \times 10^5$	$2{,}79 \times 10^4$
N_2	$1{,}56 \times 10^5$	$1{,}87 \times 10^4$
O_2	$7{,}92 \times 10^4$	

Fonte: convertido de R.J. Silbey and R.A. Alberty, *Physical chemistry*. Wiley, New York (2001).

Tabela 5.2 Constantes crioscópicas e ebulioscópicas

	$K_f/(\text{K kg mol}^{-1})$	$K_{eb}/(\text{K kg mol}^{-1})$
Ácido acético	3,90	3,07
Benzeno	5,12	2,53
Cânfora	40	
Dissulfeto de carbono	3,8	2,37
Tetracloreto de carbono	30	4,95
Naftaleno	6,94	5,8
Fenol	7,27	3,04
Água	1,86	0,51

Fonte: KL.

Tabela 5.5 Coeficientes de atividade médios em água a 298 K

b/b°	HCl	KCl	$CaCl_2$	H_2SO_4	$LaCl_3$	$In_2(SO_4)_3$
0,001	0,966	0,966	0,888	0,830	0,790	
0,005	0,929	0,927	0,789	0,639	0,636	0,16
0,01	0,905	0,902	0,732	0,544	0,560	0,11
0,05	0,830	0,816	0,584	0,340	0,388	0,035
0,10	0,798	0,770	0,524	0,266	0,356	0,025
0,50	0,769	0,652	0,510	0,155	0,303	0,014
1,00	0,811	0,607	0,725	0,131	0,387	
2,00	1,011	0,577	1,554	0,125	0,954	

Fonte: RS, HCP, and S. Glasstone, *Introduction to electrochemistry*. Van Nostrand (1942).

Tabela 6.2 Potenciais-padrão a 298 K. (a) Em ordem eletroquímica

Meia-reação de redução	$E°/V$
Fortemente oxidante	
$H_4XeO_6 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow XeO_3 + 3H_2O$	+3,0
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	+2,87
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	+2,07
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	+2,05
$Ag^{2+} + e^- \rightarrow Ag^+$	+1,98
$Co^{3+} + e^- \rightarrow Co^{2+}$	+1,81
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	+1,78
$Au^+ + e^- \rightarrow Au$	+1,69
$Pb^{4+} + 2e^- \rightarrow Pb^{2+}$	+1,67
$2HClO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Cl_2 + 2H_2O$	+1,63
$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$	+1,61
$2HBrO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Br_2 + 2H_2O$	+1,60
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
$Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$	+1,51
$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	+1,40
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+1,36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
$O_3 + H_2O + 2e^- \rightarrow O_2 + 2OH^-$	+1,24
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1,23
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow ClO_3^- + H_2O$	+1,23
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,23
$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	+1,09
$Pu^{4+} + e^- \rightarrow Pu^{3+}$	+0,97
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$	+0,96
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg_2^{2+}$	+0,92
$ClO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + 2OH^-$	+0,89
$Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg$	+0,86
$NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightarrow NO_2 + H_2O$	+0,80
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0,80
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2Hg$	+0,79
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0,77
$BrO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Br^- + 2OH^-$	+0,76
$Hg_2SO_4 + 2e^- \rightarrow 2Hg + SO_4^{2-}$	+0,62
$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	+0,60
$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$	+0,56
$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	+0,54
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	+0,52
$I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$	+0,53
$NiOOH + H_2O + e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$	+0,49
$Ag_2CrO_4 + 2e^- \rightarrow 2Ag + CrO_4^{2-}$	+0,45
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	+0,40
$ClO_4^- + H_2O + 2e^- \rightarrow ClO_3^- + 2OH^-$	+0,36
$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$	+0,36
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0,34
$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Hg + 2Cl^-$	+0,27
$AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$	+0,22
$Bi^{3+} + 3e^- \rightarrow Bi$	+0,20
$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	+0,16
$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$	+0,15
$AgBr + e^- \rightarrow Ag + Br^-$	+0,07
$Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$	0,00
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0, por definição
$Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$	−0,04
$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$	−0,08
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	−0,13
$In^+ + e^- \rightarrow In$	−0,14
$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	−0,14
$AgI + e^- \rightarrow Ag + I^-$	−0,15
$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	−0,23
$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co$	−0,28
$In^{3+} + 3e^- \rightarrow In$	−0,34
$Tl^+ + e^- \rightarrow Tl$	−0,34
$PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	−0,36
$Ti^{3+} + e^- \rightarrow Ti^{2+}$	−0,37
$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	−0,40
$In^{2+} + e^- \rightarrow In^+$	−0,40
$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$	−0,41
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	−0,44
$In^{3+} + 2e^- \rightarrow In^+$	−0,44
$S + 2e^- \rightarrow S^{2-}$	−0,48
$In^{3+} + e^- \rightarrow In^{2+}$	−0,49
$U^{4+} + e^- \rightarrow U^{3+}$	−0,61
$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr$	−0,74
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	−0,76
$Cd(OH)_2 + 2e^- \rightarrow Cd + 2OH^-$	−0,81
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	−0,83
$Cr^{2+} + 2e^- \rightarrow Cr$	−0,91
$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$	−1,18
$V^{2+} + 2e^- \rightarrow V$	−1,19
$Ti^{2+} + 2e^- \rightarrow Ti$	−1,63
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	−1,66
$U^{3+} + 3e^- \rightarrow U$	−1,79
$Sc^{3+} + 3e^- \rightarrow Sc$	−2,09
$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	−2,36
$Ce^{3+} + 3e^- \rightarrow Ce$	−2,48
$La^{3+} + 3e^- \rightarrow La$	−2,52
$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	−2,71
$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$	−2,87
$Sr^{2+} + 2e^- \rightarrow Sr$	−2,89
$Ba^{2+} + 2e^- \rightarrow Ba$	−2,91
$Ra^{2+} + 2e^- \rightarrow Ra$	−2,92
$Cs^+ + e^- \rightarrow Cs$	−2,92
$Rb^+ + e^- \rightarrow Rb$	−2,93
$K^+ + e^- \rightarrow K$	−2,93
$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	−3,05

Tabela 6.2 Potenciais-padrão a 298 K. (b) Em ordem alfabética

Meia-reação de redução	$E°/V$	Meia-reação de redução	$E°/V$
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0,80	$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	+0,54
$Ag^{2+} + e^- \rightarrow Ag^+$	+1,98	$I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$	+0,53
$AgBr + e^- \rightarrow Ag + Br^-$	+0,0713	$In^+ + e^- \rightarrow In$	−0,14
$AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$	+0,22	$In^{2+} + e^- \rightarrow In^+$	−0,40
$Ag_2CrO_4 + 2e^- \rightarrow 2Ag + CrO_4^{2-}$	+0,45	$In^{3+} + 2e^- \rightarrow In^+$	−0,44
$AgF + e^- \rightarrow Ag + F^-$	+0,78	$In^{3+} + 3e^- \rightarrow In$	−0,34
$AgI + e^- \rightarrow Ag + I^-$	−0,15	$In^{3+} + e^- \rightarrow In^{2+}$	−0,49
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	−1,66	$K^+ + e^- \rightarrow K$	−2,93
$Au^+ + e^- \rightarrow Au$	+1,69	$La^{3+} + 3e^- \rightarrow La$	−2,52
$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	+1,40	$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	−3,05
$Ba^{2+} + 2e^- \rightarrow Ba$	+2,91	$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	−2,36
$Be^{2+} + 2e^- \rightarrow Be$	−1,85	$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$	−1,18
$Bi^{3+} + 3e^- \rightarrow Bi$	+0,20	$Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$	+1,51
$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	+1,09	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,23
$BrO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Br^- + 2OH^-$	+0,76	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$	−2,87	$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$	+0,56
$Cd(OH)_2 + 2e^- \rightarrow Cd + 2OH^-$	−0,81	$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	+0,60
$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	−0,40	$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	−2,71
$Ce^{3+} + 3e^- \rightarrow Ce$	−2,48	$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	−0,23
$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$	+1,61	$NiOOH + H_2O + e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$	+0,49
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+1,36	$NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightarrow NO_2 + H_2O$	−0,80
$ClO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + 2OH^-$	+0,89	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$	+0,96
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow ClO_3^- + H_2O$	+1,23	$NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightarrow NO_2^- + 2OH^-$	+0,10
$ClO_4^- + H_2O + 2e^- \rightarrow ClO_3^- + 2OH^-$	+0,36	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	+0,40
$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co$	−0,28	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1,23
$Co^{3+} + e^- \rightarrow Co^{2+}$	+1,81	$O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$	−0,56
$Cr^{2+} + 2e^- \rightarrow Cr$	−0,91	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$	−0,08
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	+2,07
$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr$	−0,74	$O_3 + H_2O + 2e^- \rightarrow O_2 + 2OH^-$	+1,24
$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$	−0,41	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	−0,13
$Cs^+ + e^- \rightarrow Cs$	−2,92	$Pb^{4+} + 2e^- \rightarrow Pb^{2+}$	+1,67
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	+0,52	$PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	−0,36
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0,34	$Pt^{2+} + 2e^- \rightarrow Pt$	+1,20
$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	+0,16	$Pu^{4+} + e^- \rightarrow Pu^{3+}$	+0,97
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	+2,87	$Ra^{2+} + 2e^- \rightarrow Ra$	−2,92
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	−0,44	$Rb^+ + e^- \rightarrow Rb$	−2,93
$Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$	−0,04	$S + 2e^- \rightarrow S^{2-}$	−0,48
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0,77	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	+2,05
$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$	+0,36	$Sc^{3+} + 3e^- \rightarrow Sc$	−2,09
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0, por definição	$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	−0,14
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	−0,83	$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$	+0,15
$2HBrO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Br_2 + 2H_2O$	+1,60	$Sr^{2+} + 2e^- \rightarrow Sr$	−2,89
$2HClO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Cl_2 + 2H_2O$	+1,63	$Ti^{2+} + 2e^- \rightarrow Ti$	−1,63
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	+1,78	$Ti^{3+} + e^- \rightarrow Ti^{2+}$	−0,37
$H_4XeO_6 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow XeO_3 + 3H_2O$	+3,0	$Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$	0,00
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2Hg$	+0,79	$Tl^+ + e^- \rightarrow Tl$	−0,34
$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Hg + 2Cl^-$	+0,27	$U^{3+} + 3e^- \rightarrow U$	−1,79
$Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg$	+0,86	$U^{4+} + e^- \rightarrow U^{3+}$	−0,61
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg_2^{2+}$	+0,92	$V^{2+} + 2e^- \rightarrow V$	−1,19
$Hg_2SO_4 + 2e^- \rightarrow 2Hg + SO_4^{2-}$	+0,62	$V^{3+} + e^- \rightarrow V^{2+}$	−0,26
		$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	−0,76

Tabela 9.2 Carga nuclear efetiva, $Z_{ef} = Z - \sigma$

	H							He
1s	1							1,6875
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1s	2,6906	3,6848	4,6795	5,6727	6,6651	7,6579	8,6501	9,6421
2s	1,2792	1,9120	2,5762	3,2166	3,8474	4,4916	5,1276	5,7584
2p			2,4214	3,1358	3,8340	4,4532	5,1000	5,7584
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
1s	10,6259	11,6089	12,5910	13,5745	14,5578	15,5409	16,5239	17,5075
2s	6,5714	7,3920	8,3736	9,0200	9,8250	10,6288	11,4304	12,2304
2p	6,8018	7,8258	8,9634	9,9450	10,9612	11,9770	12,9932	14,0082
3s	2,5074	3,3075	4,1172	4,9032	5,6418	6,3669	7,0683	7,7568
3p			4,0656	4,2852	4,8864	5,4819	6,1161	6,7641

Fonte: E. Clementi and D.L. Raimondi, *Atomic screening constants from SCF functions.* IBM Res. Note NJ-27 (1963). *J. Chem. Phys.* **38**, 2686 (1963).

Tabela 9.3 Energias de ionização, $I/(\text{kJ mol}^{-1})$

H							He
1312,0							2372,3
							5250,4
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
513,3	899,4	800,6	1086,2	1402,3	1313,9	1681	2080,6
7298,0	1757,1	2427	2352	2856,1	3388,2	3374	3952,2
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
495,8	737,7	577,4	786,5	1011,7	999,6	1251,1	1520,4
4562,4	1450,7	1816,6	1577,1	1903,2	2251	2297	2665,2
		2744,6		2912			
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
418,8	589,7	578,8	762,1	947,0	940,9	1139,9	1350,7
3051,4	1145	1979	1537	1798	2044	2104	2350
		2963	2735				
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
403,0	549,5	558,3	708,6	833,7	869,2	1008,4	1170,4
2632	1064,2	1820,6	1411,8	1794	1795	1845,9	2046
		2704	2943,0	2443			
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
375,5	502,8	589,3	715,5	703,2	812	930	1037
2420	965,1	1971,0	1450,4	1610			
		2878	3081,5	2466			

Fonte: E.

Tabela 9.4 Afinidades eletrônicas, E_{ae}/(kJ mol^{-1})

H 72,8							He -21
Li 59,8	Be ≤0	B 23	C 122,5	N -7	O 141 -844	F 322	Ne -29
Na 52,9	Mg ≤0	Al 44	Si 133,6	P 71,7	S 200,4 -532	Cl 348,7	Ar -35
K 48,3	Ca 2,37	Ga 36	Ge 116	As 77	Se 195,0	Br 324,5	Kr -39
Rb 46,9	Sr 5,03	In 34	Sn 121	Sb 101	Te 190,2	I 295,3	Xe -41
Cs 45,5	Ba 13,95	Tl 30	Pb 35,2	Bi 101	Po 186	At 270	Rn -41

Fonte: E.

Tabela 10.2 Comprimentos de ligação, R_e/pm

(a) Comprimentos de ligação em determinadas moléculas

Molécula	R_e/pm
Br_2	228,3
Cl_2	198,75
CO	112,81
F_2	141,78
H_2^+	106
H_2	74,138
HBr	141,44
HCl	127,45
HF	91,680
HI	160,92
N_2	109,76
O_2	120,75

(b) Comprimentos médios de ligação pelos raios covalentes*

H	37						
C	77(1) 67(2) 60(3)	N	74(1) 65(2)	O	66(1) 57(2)	F	64
Si	118	P	110	S	104(1) 95(2)	Cl	99
Ge	122	As	121	Se	104	Br	114
		Sb	141	Te	137	I	133

* Valores são para ligações simples, a menos de outra indicação (valores entre parênteses). O comprimento de uma ligação covalente A—B (de certa ordem) é a soma dos correspondentes raios covalentes.

Tabela 10.3a Entalpias de dissociação de ligações, $\Delta H^{\circ}(A\text{–}B)/(kJ\ mol^{-1})$ a 298 K*

Moléculas diatômicas									
H—H	436	F—F	155	Cl—Cl	242	Br—Br	193	I—I	151
O=O	497	C=O	1076	N≡N	945				
H—O	428	H—F	565	H—Cl	431	H—Br	366	H—I	299

Moléculas poliatômicas							
$H-CH_3$	435	$H-NH_2$	460	H—OH	492	$H-C_6H_5$	469
H_3C-CH_3	368	$H_2C=CH_2$	720	HC≡CH	962		
$HO-CH_3$	377	$Cl-CH_3$	352	$Br-CH_3$	293	$I-CH_3$	237
O=CO	531	HO—OH	213	O_2N-NO_2	54		

* Em uma boa aproximação, as entalpias de dissociação de ligação e as energias de dissociação estão relacionadas por $\Delta H^{\circ} = D_e + \frac{3}{2}RT$ com $D_e = D_0 + \frac{1}{2}\hbar\omega$. Para valores precisos de D_0 para moléculas diatômicas, veja a Tabela 12.2.
Fonte: HCP, KL.

Tabela 10.3b Entalpias médias de ligações, $\Delta H^{\circ}(A\text{–}B)/(kJ\ mol^{-1})$*

	H	C	N	O	F	Cl	Br	I	S	P	Si
H	436										
C	412	348(i)									
		612(ii)									
		838(iii)									
		518(a)									
N	388	305(i)	163(i)								
		613(ii)	409(ii)								
		890(iii)	946(iii)								
O	463	360(i)	157	146(i)							
		743(ii)		497(ii)							
F	565	484	270	185	155						
Cl	431	338	200	203	254	242					
Br	366	276				219	193				
I	299	238				210	178	151			
S	338	259			496	250	212		264		
P	322									201	
Si	318		374	466							226

* Entalpias médias de ligação são uma medida tão aproximada da força de ligação que elas não necessitam ser distinguidas das energias de dissociação.
(i) Ligação simples, (ii) ligação dupla, (iii) ligação tripla, (a) aromático.
Fonte: HCP e L. Pauling, *The nature of the chemical bond*. Cornell University Press (1960).

Tabela 10.4 Eletronegatividades de Pauling (em *itálico*) e de Mulliken

H							He
2,20							
3,06							
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
0,98	*1,57*	*2,04*	*2,55*	*3,04*	*3,44*	*3,98*	
1,28	1,99	1,83	2,67	3,08	3,22	4,43	4,60
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
0,93	*1,31*	*1,61*	*1,90*	*2,19*	*2,58*	*3,16*	
1,21	1,63	1,37	2,03	2,39	2,65	3,54	3,36
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0,82	*1,00*	*1,81*	*2,01*	*2,18*	*2,55*	*2,96*	*3,0*
1,03	1,30	1,34	1,95	2,26	2,51	3,24	2,98
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0,82	*0,95*	*1,78*	*1,96*	*2,05*	*2,10*	*2,66*	*2,6*
0,99	1,21	1,30	1,83	2,06	2,34	2,88	2,59
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi			
0,79	*0,89*	*2,04*	*2,33*	*2,02*			

Fontes: Valores de Pauling: A.L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **17**, 215 (1961); L.C. Allen e J.E. Huheey, *ibid.*, **42**, 1523 (1980). Valores de Mulliken: L.C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 9003 (1989). Os valores de Mulliken foram normalizados para a faixa dos valores de Pauling.

Respostas dos exercícios (a)

A barra horizontal sobre o último algarismo em algumas respostas representa um algarismo não significativo.

Capítulo 1

E1.1(a) (a) 24 atm (b) 22 atm
E1.2(a) (a) 3,42 bar (b) 3,38 atm
E1.3(a) $30\ \text{lb in}^{-2}$
E1.4(a) $4{,}20 \times 10^{-2}$ atm
E1.5(a) $0{,}50\ \text{m}^3$
E1.6(a) 102 kPa
E1.7(a) $8{,}3147\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$
E1.8(a) S_8
E1.9(a) 6,2 kg
E1.10(a) (a) (i) 0,762 (ii) 0,238 (iii) 0,752 bar (iv) 0,235 bar
(b) (i) 0,782 (ii) 0,208 (iii) 0,0099 bar (iv) 0,772 bar (v) 0,205
E1.11(a) $169\ \text{g mol}^{-1}$
E1.12(a) −273°C
E1.13(a) (a) (i) 1,0 atm (ii) $8{,}2 \times 10^2$ atm
(b) (i) 1,0 atm (ii) $1{,}8 \times 10^3$ atm
E1.14(a) $a = 7{,}61 \times 10^{-2}\ \text{kg m}^5\ \text{s}^{-2}\ \text{mol}^{-2}$, $b = 2{,}26 \times 10^{-5}\ \text{m}^3\ \text{mol}^{-1}$
E1.15(a) (a) 0,88 (b) $1{,}2\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}$
E1.16(a) 140 atm
E1.17(a) (a) 50,7 atm (b) 35,2 atm, 0,695
E1.18(a) (a) 0,67, 0,33 (b) 2,0 atm, 1,0 atm (c) 3,0 atm
E1.19(a) $32{,}9\ \text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}$, $1{,}33\ \text{dm}^6\ \text{atm mol}^{-2}$, 0,118 nm
E1.20(a) (a) $1{,}41 \times 10^3$ K (b) 0,139 nm
E1.21(a) (a) $T = 3{,}64 \times 10^3$ K, $p = 8{,}7$ atm (b) $T = 2{,}60 \times 10^3$ K, $p = 4{,}5$ atm
(c) $T = 46{,}7$ K, $p = 0{,}18$ atm
E1.22(a) 0,66

Capítulo 2

E2.1(a) Na Terra: é necessário $2{,}6 \times 10^3$ J; na Lua: é necessário $4{,}2 \times 10^2$ J.
E2.2(a) $-1{,}0 \times 10^2$ J
E2.3(a) (a) $w = -1{,}57$ kJ, $q = +1{,}57$ kJ (b) $w = -1{,}13$ kJ, $q = +1{,}13$ kJ (c) 0
E2.4(a) $p_2 = 1{,}33$ atm, $w = 0$, $q = \Delta U = +1{,}25$ kJ
E2.5(a) (a) −88 J (b) −167 J
E2.6(a) $\Delta H = q = -40{,}656$ kJ, $w = 3{,}10$ kJ, $\Delta U = -37{,}55$ kJ
E2.7(a) $w = -1{,}5$ kJ
E2.8(a) (a) $q = \Delta H = +2{,}83 \times 10^4\ \text{J} = +28{,}3$ kJ, $w = -1{,}45$ kJ,
$\Delta U = +26{,}8$ kJ
(b) $\Delta H = +28{,}3$ kJ, $\Delta U = +26{,}8$ kJ, $w = 0$, $q = +26{,}8$ kJ
E2.9(a) $13\bar{1}$ K
E2.10(a) $w = -194$ J
E2.11(a) 22 kPa
E2.12(a) $C_{p,\text{m}} = 30\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$, $C_{V,\text{m}} = 22\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$
E2.13(a) $q_p = +2{,}2$ kJ, $\Delta H = +2{,}2$ kJ, $\Delta U = +1{,}6$ kJ
E2.14(a) $w = -3{,}2$ kJ, $\Delta U = -3{,}2$ kJ, $\Delta T = -38$ K, $\Delta H = -4{,}5$ kJ
E2.15(a) $V_f = 0{,}00944\ \text{m}^3$, $T_f = 288$ K, $w = -4{,}6 \times 10^2$ J
E2.16(a) $q = +13{,}0$ kJ, $w = -1{,}0$ kJ, $\Delta U = 12{,}0$ kJ
E2.17(a) $\Delta_L H^\circ(\text{SrI}_2,\text{s}) = 1953\ \text{kJ mol}^{-1}$
E2.18(a) $-4564{,}7\ \text{kJ mol}^{-1}$
E2.19(a) $\Delta_f H[(\text{CH}_2)_3,\text{g}] = +53\ \text{kJ mol}^{-1}$, $\Delta_r H = -33\ \text{kJ mol}^{-1}$
E2.20(a) $\Delta_c U^\circ = -5152\ \text{kJ mol}^{-1}$, $C = 1{,}58\ \text{kJ K}^{-1}$, $\Delta T = 205$ K
E2.21(a) $+65{,}49\ \text{kJ mol}^{-1}$
E2.22(a) $-383\ \text{kJ mol}^{-1}$
E2.23(a) (a) $\Delta_r H^\circ(3) = -114{,}40\ \text{kJ mol}^{-1}$, $\Delta_r U = -111{,}92\ \text{kJ mol}^{-1}$
(b) $\Delta_f H^\circ(\text{HCl,g}) = -92{,}31\ \text{kJ mol}^{-1}$,
$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O,g}) = -241{,}82\ \text{kJ mol}^{-1}$
E2.24(a) $-1368\ \text{kJ mol}^{-1}$
E2.25(a) (a) $-392{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}$ (b) $-946{,}6\ \text{kJ mol}^{-1}$
E2.26(a) $-56{,}98\ \text{kJ mol}^{-1}$
E2.27(a) (a) $\Delta_r H^\circ(298\ \text{K}) = +131{,}29\ \text{kJ mol}^{-1}$,
$\Delta_r U^\circ(298\ \text{K}) = +128{,}81\ \text{kJ mol}^{-1}$
(b) $\Delta_r H^\circ(378\ \text{K}) = +132{,}56\ \text{kJ mol}^{-1}$,
$\Delta_r U^\circ(378\ \text{K}) = +129{,}42\ \text{kJ mol}^{-1}$
E2.28(a) $-218{,}66\ \text{kJ mol}^{-1}$
E2.29(a) $-1892\ \text{kJ mol}^{-1}$
E2.30(a) $0{,}71\ \text{K atm}^{-1}$
E2.31(a) $\Delta U = 131\ \text{J mol}^{-1}$, $q = +8{,}05 \times 10^3\ \text{J mol}^{-1}$, $w = -7{,}92 \times 10^3\ \text{J mol}^{-1}$
E2.32(a) $1{,}31 \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1}$
E2.33(a) $1{,}\bar{1} \times 10^3$ atm
E2.34(a) $\left(\dfrac{\partial H_\text{m}}{\partial p}\right)_T = -7{,}2\ \text{J atm}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$, $q(\text{fornecida}) = +8{,}1$ kJ

Capítulo 3

E3.1(a) (a) $92\ \text{J K}^{-1}$ (b) $67\ \text{J K}^{-1}$
E3.2(a) $152{,}67\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$
E3.3(a) $-22{,}1\ \text{J K}^{-1}$
E3.4(a) $q = 0$, $\Delta S = 0$, $\Delta U = +4{,}1$ kJ, $\Delta H = +5{,}4$ kJ
E3.5(a) $\Delta H = 0$, $\Delta H_\text{tot} = 0$, $\Delta S_\text{tot} = +93{,}4\ \text{J K}^{-1}$
E3.6(a) (a) $q = 0$ (b) −20 J (c) −20 J (d) $-0{,}34\bar{7}$ K (e) $+0{,}60\ \text{J K}^{-1}$
E3.7(a) (a) $+87{,}8\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$ (b) $-87{,}8\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$
E3.8(a) (a) $-386{,}1\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$ (b) $+92{,}6\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$
(c) $-153{,}1\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$
E3.9(a) (a) $-521{,}5\ \text{kJ mol}^{-1}$ (b) $+25{,}8\ \text{kJ mol}^{-1}$ (c) $-178{,}7\ \text{kJ mol}^{-1}$
E3.10(a) (a) $-522{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}$ (b) $+25{,}78\ \text{kJ mol}^{-1}$ (c) $-178{,}6\ \text{kJ mol}^{-1}$
E3.11(a) $-93{,}05\ \text{kJ mol}^{-1}$
E3.12(a) $-50\ \text{kJ mol}^{-1}$
E3.13(a) (a) $\Delta S(\text{gás}) = +2{,}9\ \text{J K}^{-1}$, $\Delta S(\text{vizinhanças}) = -2{,}9\ \text{J K}^{-1}$,
$\Delta S(\text{total}) = 0$
(b) $\Delta S(\text{gás}) = +2{,}9\ \text{J K}^{-1}$, $\Delta S(\text{vizinhanças}) = 0$,
$\Delta S(\text{total}) = +2{,}9\ \text{J K}^{-1}$
(c) $\Delta S(\text{gás}) = 0$, $\Delta S(\text{vizinhanças}) = 0$, $\Delta S(\text{total}) = 0$
E3.14(a) $817{,}90\ \text{kJ mol}^{-1}$
E3.15(a) $\eta = 1 - \dfrac{333\ \text{K}}{373\ \text{K}} = 0{,}11$, $\eta = 1 - \dfrac{353\ \text{K}}{573\ \text{K}} = 0{,}38$
E3.16(a) −3,8 J
E3.17(a) $-36{,}5\ \text{J K}^{-1}$
E3.18(a) 12 kJ
E3.19(a) $+7{,}3\ \text{kJ mol}^{-1}$
E3.20(a) $-0{,}55\ \text{kJ mol}^{-1}$
E3.21(a) +10 kJ
E3.22(a) $+11\ \text{kJ mol}^{-1}$

Capítulo 4

E4.1(a) (a) uma fase (b) três fases (c) duas fases (d) duas fases
E4.2(a) 0,71 J
E4.3(a) $-1{,}0 \times 10^{-4}$ K
E4.4(a) 4

E4.5(a) $5{,}2\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$
E4.6(a) $70\ \mathrm{J\ mol^{-1}}$
E4.7(a) 2,71 kPa
E4.8(a) $\Delta_{fus}S = +45{,}23\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$, $\Delta_{fus}H = +16\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$
E4.9(a) 31°C
E4.10(a) $+20{,}80\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$
E4.11(a) (a) $+34{,}08\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$ (b) 350,5 K
E4.12(a) 281,8 K ou 8,7°C
E4.13(a) $25\ \mathrm{g\ s^{-1}}$
E4.14(a) (a) $1{,}7\times10^3$ g (b) 31×10^3 g (c) 1,4 g
E4.15(a) (a) $+49\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$ (b) 215°C (c) $+101\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$
E4.16(a) 272,80 K
E4.17(a) 0,0763 = 7,63%

Capítulo 5

E5.1(a) $886{,}8\ \mathrm{cm^3}$
E5.2(a) $56\ \mathrm{cm^3\ mol^{-1}}$
E5.3(a) $6{,}4\times10^3$ kPa
E5.4(a) $1{,}3\times10^2$ kPa
E5.5(a) $85\ \mathrm{g\ mol^{-1}}$
E5.6(a) $3{,}8\times10^2\ \mathrm{g\ mol^{-1}}$
E5.7(a) −0,09°C
E5.8(a) $\Delta_{mis}G = -0{,}35$ kJ, $\Delta_{mis}S = +1{,}2\ \mathrm{J\ K^{-1}}$
E5.9(a) $+4{,}71\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$
E5.10(a) (a) $x_A = \frac{1}{2}$ (b) 0,8600
E5.11(a) (a) $3{,}4\times10^{-3}\ \mathrm{mol\ kg^{-1}}$ (b) $3{,}37\times10^{-2}\ \mathrm{mol\ kg^{-1}}$
E5.12(a) $0{,}17\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}$
E5.13(a) $0{,}135\ \mathrm{mol\ kg^{-1}}$, 24,0 g de antraceno
E5.14(a) $87\ \mathrm{kg\ mol^{-1}}$
E5.15(a) $a_A = 0{,}833$, $\gamma_A = 0{,}93$, $a_B = 0{,}125$, $\gamma_B = 0{,}12\bar{5}$, $a_B = 2{,}8$
E5.16(a) $p_A = 32{,}2$ Torr, $p_B = x_BK_B = 6{,}1$ Torr, $p_{total} = 38{,}3$ Torr, $y_A = 0{,}840$, $y_B = 0{,}160$
E5.17(a) $a_A = 0{,}498$, $a_M = 0{,}667$, $\gamma_A = 1{,}24$, $\gamma_M = 1{,}11$
E5.18(a) 0,90
E5.19(a) (a) 2,73 g (b) 2,92 g
E5.20(a) $I = 0{,}060$, $CaCl_2$: $\gamma_\pm = 0{,}56$, $a(Ca^{2+}) = 0{,}0056$, $a(Cl^-) = 0{,}011$
E5.21(a) $B = 2{,}01$
E5.22(a) $x_1 = 0{,}92$, $x_2 = 0{,}08$, $y_1 = 0{,}97$, $y_2 = 0{,}03$
E5.23(a) $x_A = 0{,}267$, $x_B = 0{,}733$, $p_{total} = 58{,}6$ kPa
E5.24(a) (a) solução é ideal (b) $y_A = 0{,}830$, $y_B = 0{,}1703$
E5.25(a) (a) 20,6 kPa (b) 0,668 (c) 0,332
E5.26(a) (a) $y_M = 0{,}36$ (b) $y_M = 0{,}80$ (ou seja, $y_O = 0{,}20$).
E5.29(a) $x_B \approx 0{,}26$ e seu ponto de fusão é representado por $T_2 \approx 200$°C.
E5.31(a) (a) 76% (c) $\frac{n_c}{n_a} = 1{,}11$, $\frac{n_c}{n_a} = 1{,}46$
E5.32(a) (b) 620 Torr (c) 490 Torr (d) $x_{Hex} = 0{,}50$ $y_{Hex} = 0{,}72$ (e) $y_{Hex} = 0{,}50$, $x_{Hex} = 0{,}30$

Capítulo 6

E6.1(a) $n_A = 0{,}9$ mol, $n_B = 1{,}2$ mol
E6.2(a) $\Delta G \approx -0{,}64$ kJ
E6.3(a) $K \approx 6\times10^5$
E6.4(a) $2{,}85\times10^{-6}$
E6.5(a) (a) 0,141 (b) 13,5
E6.6(a) (a) $\Delta_rG^\ominus = -68{,}26\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$, $K = 9{,}13\times10^{11}$ (b) $K_{400\,K} = 1{,}32\times10^9$, $\Delta_rG^\ominus_{400\,K} = -69{,}8\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$
E6.7(a) $K = (0{,}0831451\ \mathrm{K^{-1}})\times K_cT$
E6.8(a) (b) 0,33 (c) 0,33 (d) $+2{,}8\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$
E6.9(a) $K_1 = 0{,}045$, $T_2 = 15\overline{00}$ K
E6.10(a) $\Delta_rH^\ominus = +2{,}77\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$, $\Delta_rG^\ominus = -16{,}5\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$
E6.11(a) $K = (0{,}0831451\ \mathrm{K^{-1}})\times K_cT$
E6.12(a) (a) $K(25°C) = 1{,}17\times10^6$, $K_c(25°C) = 4{,}72\times10^4$ (b) $K(100°C) = 9{,}95\times10^5$, $K_c(100°C) = 3{,}21\times10^4$
E6.13(a) $+12{,}3\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$
E6.14(a) 50%
E6.15(a) $x_{borneol} = 0{,}9663$, $x_{iso} = 0{,}0337$
E6.16(a) (a) $\Delta_rH^\ominus = 52{,}89\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$ (b) $\Delta_rH^\ominus = -52{,}89\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$
E6.17(a) $-14{,}4\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$
E6.18(a) 1110 K (837°C)
E6.19(a) $-1108\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$
E6.21(a) (a) +1,10 V (b) +0,22 V (c) +1,23 V
E6.22(a) (a) $Cd^{2+}(aq) + 2\,Br^-(aq) + 2\,Ag(s) \rightarrow Cd(s) + 2\,AgBr(s)$ (c) −0,62 V
E6.23(a) (a) $6{,}5\times10^9$ (b) $1{,}4\times10^{12}$
E6.24(a) (a) $8{,}5\times10^{-17}$ (b) $9{,}2\times10^{-9}\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}$ ou $2{,}2\ \mathrm{\mu g\ dm^{-3}}$

Capítulo 7

E7.1(a) $0{,}024\ \mathrm{m\ s^{-1}}$
E7.2(a) 332 pm
E7.3(a) 700 pm
E7.4(a)

λ/nm	E/J	E_m/(kJ mol^{-1})
(a) 600	$3{,}31\times10^{-19}$	199
(b) 550	$3{,}61\times10^{-19}$	218
(c) 400	$4{,}97\times10^{-19}$	299

E7.5(a)

λ/nm	$E_{fóton}$/J	v/(km s^{-1})
(a) 600	$3{,}31\times10^{-19}$	19,9
(b) 550	$3{,}61\times10^{-19}$	20,8
(c) 400	$4{,}97\times10^{-19}$	24,4

E7.6(a) $21\ \mathrm{m\ s^{-1}}$
E7.7(a) (a) $2{,}77\times10^{18}$ (b) $2{,}77\times10^{20}$
E7.8(a) (a) nenhum elétron é ejetado (b) $837\ \mathrm{km\ s^{-1}}$
E7.9(a) (a) $6{,}6\times10^{-19}$ J, $4{,}0\times10^2\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$ (b) $6{,}6\times10^{-20}$ J, $40\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$ (c) $6{,}6\times10^{-34}$ J, $4{,}0\times10^{-13}\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$
E7.10(a) (a) $6{,}6\times10^{-29}$ m (b) $6{,}6\times10^{-36}$ m (c) 99,7 pm
E7.11(a) $N = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2}$
E7.12(a) $(1/2\pi)\,d\phi$
E7.13(a) $\frac{1}{2}$
E7.15(a) $\Delta v_{min} = 1{,}1\times10^{-28}\ \mathrm{m\ s^{-1}}$, $\Delta q_{min} = 1\times10^{-27}$ m
E7.16(a) 6,96 keV
E7.17(a) (a) $\left[\frac{d}{dx},\frac{1}{x}\right] = -\frac{1}{x^2}$ (b) $\left[\frac{d}{dx},x^2\right] = 2x$

Capítulo 8

E8.1(a) (a) $1{,}81\times10^{-19}$ J, 1,13 eV, $9100\ \mathrm{cm^{-1}}$, $109\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$ (b) $6{,}6\times10^{-19}$ J, 4,1 eV, $33\,000\ \mathrm{cm^{-1}}$, $400\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$
E8.2(a) (a) 0,04 (b) 0
E8.3(a) $\frac{h^2}{4L^2}$
E8.4(a) $\frac{L}{2}$, $L^2\left(\frac{1}{3} - \frac{1}{2\pi^2}\right)$
E8.5(a) $\frac{h}{8^{1/2}m_ec} = \frac{\lambda_C}{8^{1/2}}$

E8.6(a) $\frac{L}{6}, \frac{L}{2}$ e $\frac{5L}{6}$

E8.7(a) −17,4%

E8.8(a) $\frac{2kTmL^2}{h^2} - \frac{1}{2}$

E8.9(a) $4{,}30 \times 10^{-21}$ J

E8.10(a) 278 N m^{-1}

E8.11(a) 2,64 μm

E8.12(a) $8{,}3673 \times 10^{-28}$ kg, $1{,}6722 \times 10^{-27}$ kg, $\omega_D = 93{,}3$ THz

E8.13(a) (a) $3{,}3 \times 10^{-34}$ J (b) $3{,}3 \times 10^{-33}$ J

E8.15(a) $\pm 0{,}525\alpha$ ou $\pm 1{,}65\alpha$

E8.16(a) $\pm\alpha$

E8.17(a) $5{,}61 \times 10^{-21}$ J

E8.18(a) $\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2}$

E8.19(a) $3{,}32 \times 10^{-22}$ J

E8.20(a) $3{,}2 \times 10^{34}$

E8.21(a) $2{,}11 \times 10^{-22}$ J

E8.22(a) $4{,}22 \times 10^{-22}$ J

E8.23(a) $1{,}49 \times 10^{-34}$ J s

Capítulo 9

E9.1(a) $9{,}118 \times 10^{-6}$ cm, $1{,}216 \times 10^{-5}$ cm

E9.2(a) $\tilde{\nu} = 3{,}292 \times 10^5$ cm^{-1}, $\lambda = 3{,}038 \times 10^{-6}$ cm, $\nu = 9{,}869 \times 10^{15}$ Hz

E9.3(a) 14,0 eV

E9.4(a) (a) 1 (b) 9 (c) $g = 25$

E9.5(a) $N = \frac{2}{a_0^{3/2}}$

E9.6(a) $4a_0$, 0

E9.7(a) $r = 0{,}35a_0$

E9.8(a) 101 pm e 376 pm

E9.9(a) $\langle V \rangle = 2E_{1s}, \langle T \rangle = -E_{1s}$,

E9.10(a) $5{,}24\frac{a_0}{Z}$

E9.11(a) $r = 2a_0/Z$

E9.13(a) $\theta = \pi/2, \theta = 0, \theta = 0$

E9.14(a) (a) proibida (b) permitida (c) permitida

E9.15(a) $0{,}999\,999\,944 \times 680$ nm

E9.16(a) (a) 27 ps (b) 2,7 ps

E9.17(a) (a) 53 cm^{-1} (b) 0,53 cm^{-1}

E9.19(a) (a) [Ar]3d^8 (b) $S = 1{,}0$, $M_S = -1{,}0, +1$, $M_S = 0$

E9.20(a) (a) $\frac{5}{2}, \frac{3}{2}$ (b) $\frac{7}{2}, \frac{5}{2}$

E9.21(a) $l = 1$

E9.22(a) $L = 2, S = 0, J = 2$

E9.23(a) (a) 1,0, 3,1 (b) $\frac{3}{2}, \frac{1}{2}$, e $\frac{1}{2}$, 4, 2, 2

E9.24(a) $^3D_3, {}^3D_2, {}^3D_1, {}^1D_2$

E9.25(a) (a) $J = 0$, (b) $J = 0$, (c) $J = 2{,}1{,}0$

E9.26(a) (a) $^2S_{1/2}$ (b) $^2P_{3/2}$ e $^2P_{1/2}$

E9.27(a) (a) permitida (b) proibida (c) permitida

Capítulo 10

E10.1(a) $\{A(1)p_x(2) + A(2)p_x(1)\} \times \{B(3)p_y(4) + B(4)p_x(3)\}$

E10.2(a) $\{s(1)p_z(2) + s(2)p_z(1)\} \times \{\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\}$

E10.5(a) (a) $1\sigma_g^2$, $b = 1$ (b) $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2$, $b = 0$ (c) $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4$, $b = 2$

E10.6(a) (a) $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^2$ (b) $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^1$ (c) $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^2$

E10.7(a) C_2

E10.10(a) $A\cos\theta - B\,\mathrm{sen}\,\theta$

E10.11(a) 0

E10.12(a) 1,4 eV, $2{,}2 \times 10^{-19}$ J

E10.13(a) 10,96 eV, $1{,}76 \times 10^{-18}$ J

E10.14(a) $\psi_+ = 0{,}97\chi_F + 0{,}25\chi_{Xe}$, $\psi_- = 0{,}25\chi_F - 0{,}97\chi_{Xe}$

E10.15(a) $E_{\text{ligante}} = -18{,}1$ eV, $E_{\text{anti}} = -12{,}0$ eV, $\psi_{\text{ligante}} = 1{,}01\chi_F - 0{,}36\chi_{Xe}$, $\psi_{\text{anti}} = 0{,}16\chi_F + 0{,}96\chi_{Xe}$

E10.17(a) (a) $3\alpha + 2^{3/2}\beta$ (b) $3\alpha + 3\beta$

E10.18(a) (a) $a_{2u}^2 e_{1g}^4 e_{2u}^1$, $7\alpha + 7\beta, 7\alpha + 7\beta$ (b) $a_{2u}^2 e_{1g}^3$, $5\alpha + 7\beta$

E10.17(a) (a) $14\alpha + 19{,}314\beta$ (b) $14\alpha + 19{,}448\beta$

Soluções dos problemas de numeração ímpar

A barra horizontal sobre o último algarismo em algumas respostas representa um algarismo não significativo.

Capítulo 1

P1.1 −233°N

P1.3 −272,95°C

P1.5 (a) 0,0245 kPa (b) 9,14 kPa (c) 0,0245 kPa

P1.7 (a) 12,5 $dm^3\,mol^{-1}$ (b) 12,3 $dm^3\,mol^{-1}$

P1.9 (a) 0,941 $dm^3\,mol^{-1}$ (b) 2,69 $dm^3\,mol^{-1}$, 2,67 $dm^3\,mol^{-1}$ (c) 5,11 $dm^3\,mol^{-1}$

P1.11 (a) 0,1353 $dm^3\,mol^{-1}$ (b) 0,6957 (c) 0,7158

P1.13 $a = 5{,}649\ \mathrm{dm^6\,atm\,mol^{-2}}$, $b = 59{,}4\ \mathrm{cm^3\,mol^{-1}}$; $p = 21$ atm

P1.15 1,26 $dm^6\,atm\,mol^{-2}$, 34,6 $cm^3\,mol^{-1}$

P1.17 $\frac{1}{3}$

P1.19 0,0866 atm^{-1}, 2,12 $dm^3\,mol^{-1}$

P1.23 0,011

P1.25 $3{,}4 \times 10^8\ \mathrm{dm^3}$

P1.27 (a) $1{,}7 \times 10^{-5}$ (b) 0,72

P1.31 0,0029 atm

Capítulo 2

P2.1 *Ciclo total*

Estado	p/atm	V/dm^3	T/K
1	1,00	22,44	273
2	1,00	44,8	546
3	0,50	44,8	273

Grandezas termodinâmicas calculadas para etapas reversíveis.

Etapa	Processo	q/kJ	w/kJ	ΔU/kJ	ΔH/kJ
$1 \to 2$	p constante $= p_{ex}$	+5,67	−2,27	+3,40	+5,67
$2 \to 3$	V constante	−3,40	0	−3,40	−5,67
$3 \to 1$	Isotérmica, reversível	−1,57	+1,57	0	0
Ciclo		+0,70	−0,70	0	0

P2.3 $w = 0$, $\Delta U = +2{,}35$ kJ, $\Delta H = +3{,}03$ kJ

P2.5 (a) $w = 0$, $\Delta U = +6{,}19$ kJ, $q = +6{,}19$ kJ, $\Delta H = +8{,}67$ kJ (b) $q = 0$, $\Delta U(b) = -6{,}19$ kJ, $\Delta H(b) = -8{,}67$ kJ, $w = -6{,}19$ kJ (c) −4,29 kJ

P2.7 −89,03 $kJ\,mol^{-1}$

P2.9 $\Delta_r H^\circ = +17{,}7\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$, $\Delta_f H^\circ$ (metaloceno, 583 K) $= +116{,}0\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$

P2.11 $\Delta T = +37$ K, $m = 4{,}09$ kg

P2.13 $n = 0{,}903$, $k = -73{,}7\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$

P2.15 $\Delta_c H^\circ = -25\,968\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$, $\Delta_f H^\circ(C_{60}) = 2357\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$

P2.17 (a) 240 $kJ\,mol^{-1}$ (b) 228 $kJ\,mol^{-1}$

P2.19 41,40 $J\,K^{-1}\,mol^{-1}$

P2.21 +3,60 kJ

P2.23 (a) $(2x-2y+2)\mathrm{d}x + (4y-2x-4)\mathrm{d}y$ (b) −2 (c) $\left(y+\frac{1}{x}\right)\mathrm{d}x + (x-1)\mathrm{d}y$

P2.27 (a) $1 + \frac{p}{(\partial U/\partial V)_p}$ (b) $1 + p\left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_p$

P2.31 (a) −1,5 kJ (b) −1,6 kJ

P2.33 aumenta

P2.35 $T = \left(\frac{p}{nR}\right) \times (V-nb) + \left(\frac{na}{RV^2}\right) \times (V-nb)$, $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{V-nb}{nR}$

P2.37 $\mu C_p = \left(\frac{1-\frac{nb\zeta}{V}}{\zeta-1}\right)V$, $\mu = 1{,}41\ \mathrm{K\,atm^{-1}}$, $T_1 = \frac{27}{4}T_c\left(1-\frac{b}{V_m}\right)^2$, $T_1 = 1946$ K

P2.39 $\frac{1}{\lambda} = 1 - \frac{(3V_r-1)^2}{4T_rV_r^3}$, $C_{p,m} - C_{V,m} = 9{,}2\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$

P2.41 (a) $\mu = \frac{aT^2}{C_p}$ (b) $C_V = C_p - R\left(1+\frac{2apT}{R}\right)^2$

P2.43 (a) 16,2 $kJ\,mol^{-1}$ (b) 114,8 $kJ\,mol^{-1}$ (c) 122,0 $kJ\,mol^{-1}$

P2.45 (a) 29,9 $K\,MPa^{-1}$ (b) −2,99 K

Capítulo 3

P3.1 (a) $\Delta_{trs}S(1 \to s, -5°C) = -21{,}3\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$, $\Delta S_{viz} = +21{,}7\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$, $\Delta S_{total} = +0{,}4\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$
(b) $\Delta_{trs}S(1 \to g, T) = +109{,}7\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$, $\Delta S_{viz} = -111{,}2\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$, $\Delta S_{total} = -1{,}5\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$

P3.3 (a) $q(\mathrm{Cu}) = 43{,}9$ kJ, $q(H_2O) = -43{,}9$ kJ, $\Delta S(H_2O) = -118{,}\bar{1}\ \mathrm{J\,K^{-1}}$, $\Delta S(\mathrm{Cu}) = 145{,}\bar{9}\ \mathrm{J\,K^{-1}}$, $\Delta S(\mathrm{total}) = 28\ \mathrm{J\,K^{-1}}$
(b) $\theta = 49{,}9°C = 323{,}1$ K, $q(\mathrm{Cu}) = 38{,}4$ kJ, $\Delta S(H_2O) = -119{,}\bar{8}\ \mathrm{J\,K^{-1}}$, $\Delta S(\mathrm{Cu}) = 129{,}\bar{2}\ \mathrm{J\,K^{-1}}$, $\Delta S(\mathrm{total}) = 9\ \mathrm{J\,K^{-1}}$

P3.5

	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Ciclo
q	+11,5 kJ	0	−5,74 kJ	0	−5,8 kJ
w	−11,5 kJ	−3,74 kJ	+5,74 kJ	+3,74 kJ	−5,8 kJ
ΔU	0	−3,74 kJ	0	+3,74 kJ	0
ΔH	0	−6,23 kJ	0	+6,23 kJ	0
ΔS	+19,1 $J\,K^{-1}$	0	−19,1 $J\,K^{-1}$	0	0
ΔS_{tot}	0	0	0	0	0
ΔG	−11,5 kJ	?	+5,73 kJ	?	0

P3.7 (a) 200,7 $J\,K^{-1}\,mol^{-1}$ (b) 232,0 $J\,K^{-1}\,mol^{-1}$

P3.9 +22,6 $J\,K^{-1}$

P3.11 (a) 63,88 $J\,K^{-1}\,mol^{-1}$ (b) 66,08 $J\,K^{-1}\,mol^{-1}$

P3.13 32,1 $kJ\,mol^{-1}$

P3.15 46,60 $J\,K^{-1}\,mol^{-1}$

P3.17 (a) 7 mol^{-1} (b) +107 $kJ\,mol^{-1}$

P3.23 (a) $\frac{R}{V_m - b}$ (b) $\frac{R\left(1+\frac{a}{RV_mT}\right)e^{-a/RV_mT}}{V_m - b}$

P3.25 $\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$, $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

P3.29 $\pi_T \approx \frac{p^2}{R} \times \frac{\Delta B}{\Delta T}$ (a) $3{,}0 \times 10^{-3}$ atm (b) 0,30 atm

P3.31 $\pi_T = \frac{nap}{RTV}$

P3.33 $T\,\mathrm{d}S = C_p\mathrm{d}T - \alpha TV\,\mathrm{d}p$, $q_{rev} = -\alpha TV\,\Delta p$, $q_{rev} = -0{,}50$ kJ

P3.35 $f = 0{,}9974$ atm

P3.37 −21 $kJ\,mol^{-1}$

P3.39 13%

P3.43 $\eta = 1 - \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{1/c}$, $\Delta S_2 = +33\ \mathrm{J\,K^{-1}}$, $\Delta S_{viz,2} = -33\ \mathrm{J\,K^{-1}}$, $\Delta S_4 = -33\ \mathrm{J\,K^{-1}}$, $\Delta S_{viz,4} = +33\ \mathrm{J\,K^{-1}}$

P3.45 (a) 1,00 kJ (b) 8,4 kJ

Capítulo 4

P4.1 $T_3 = 196{,}0$ K, $p_3 = 11{,}1$ Torr
P4.3 (a) $+5{,}56 \times 10^3$ Pa K^{-1} (b) 2,6%
P4.5 (a) $-1{,}63$ cm^3 mol^{-1} (b) $+30{,}1$ dm^3 mol^{-1} (c) $+6 \times 10^2$ J mol^{-1}
P4.7 22°C
P4.9 (a) 227,5°C (b) +53 kJ mol^{-1}
P4.11 (b) 178,18 K (c) $T = 383{,}6$ K, $\Delta_{vap}H = 33{,}0$ kJ mol^{-1}
P4.15 9,8 Torr
P4.17 $T_b = 363$ K (90°C)
P4.19 (1) $\dfrac{dp}{dT} = \dfrac{\alpha_2 - \alpha_1}{\kappa_{T,2} - \kappa_{T,1}}$ (2) $\dfrac{dp}{dT} = \dfrac{C_{p,m2} - C_{p,m1}}{TV_m(\alpha_2 - \alpha_1)}$
P4.21 $n = 17$
P4.23 (b) 112 K (c) 8,07 kJ mol^{-1}

Capítulo 5

P5.1 $K_A = 15{,}58$ kPa, $K_B = 47{,}03$ kPa
P5.3 $V_B = -1{,}4$ cm^3 mol^{-1}, $V_A = 18{,}\overline{04}$ cm^3 mol^{-1}
P5.5 $V_E^* = 57{,}6$ cm^3, $V_W^* = 45{,}6$ cm^3, $\Delta V \approx +0{,}95$ cm^3
P5.7 4 íons
P5.11 (a) $V_1 = V_1^* + a_0x_2^2 + a_1(3x_1 - x_2)x_2^2$, $V_2 = V_2^* + a_0x_1^2 + a_1(x_1 - 3x_2)x_1^2$
(b) $V_1 = 75{,}63$ cm^3 mol^{-1}, $V_2 = 99{,}06$ cm^3 mol^{-1}
P5.13 371 bar
P5.15 $-4{,}64$ kJ mol^{-1}
P5.17 (b) 391,0 K (c) 0,532
P5.23 Mg = 16, Mg_2Cu = 43
P5.25 (b) $x_{Si} = 0{,}13$, $\dfrac{n_{Ca_2Si}}{n_{liq}} = 0{,}5$ (c) $\dfrac{n_{Si}}{n_{liq}} = 0{,}53$, $\dfrac{n_{Si}}{n_{CaSi_2}} = 0{,}67$
P5.27 $\mu_A = \mu_A^* + RT\ln x_A + gRTx_B^2$
P5.29 73,96 cm^3 mol^{-1}
P5.31 $\phi - \phi(0) + \displaystyle\int_0^r \left(\frac{\phi - 1}{r}\right) dr$
P5.33 $\phi = 1 - \dfrac{1}{3}A'b^{1/2}$, $\phi = \dfrac{\Delta T}{2bK_f}$
P5.35 (1) 56 μg de N_2 (2) 14 μg de N_2 (3) $1{,}7 \times 10^2$ μg de N_2
P5.39 (a) $R' = 84\,784{,}0$ g cm K^{-1} mol^{-1} (b) $M = 1{,}1 \times 10^5$ g mol^{-1}
(d) $B' = 21{,}4$ cm^3 g^{-1}, $C' = 211$ cm^6 g^{-2} (e) $19\overline{6}$ cm^6 g^{-2}

Capítulo 6

P6.1 (a) +4,48 kJ mol^{-1} (b) $p_{IBr} = 0{,}101$ atm
P6.3 $\Delta_f H^\ominus = \frac{3}{2}R \times (B - CT)$, $\Delta_r C_p^\ominus = 70{,}5$ J K^{-1} mol^{-1}
P6.5 $\Delta_r G^\ominus(T)/(\text{kJ mol}^{-1}) = 78 - 0{,}161 \times (T/\text{K})$
P6.7 $K = 0{,}740$, $K = 5{,}71$, -103 kJ mol^{-1}
P6.9 +158 kJ mol^{-1}
P6.11 (a) $1{,}2 \times 10^8$ (b) $2{,}7 \times 10^3$
P6.13 (a) $CuSO_4$, $I = 4{,}0 \times 10^{-3}$, $ZnSO_4$, $I = 1{,}2 \times 10^{-2}$
(b) $\gamma_\pm(CuSO_4) = 0{,}74$, $\gamma_\pm(ZnSO_4) = 0{,}60$ (c) $Q = 5{,}9$
(d) $E^\ominus_{pilha} = +1{,}102$ V (e) $E_{pilha} = +1{,}079$ V
P6.15 2,0
P6.19 0,533
P6.21 $pK_a = 6{,}736$, $B = 1{,}997$, $k = -0{,}121$
P6.23 $\Delta_r G(T') = \Delta_r G(T) + (T - T')\Delta_r S(T) + \alpha(T', T) \times \Delta a + \beta(T', T) \times \Delta b + \gamma(T', T) \times \Delta c$, $\Delta_f G^\ominus(372\text{ K}) = -225{,}31$ kJ mol^{-1}
P6.27 (a) 41% (b) 75% (c) 55%
P6.29 (b) +0,206 V
P6.31 tri-hidrato

Capítulo 7

P7.1 (a) $1{,}6 \times 10^{-33}$ J m^{-3} (b) $2{,}5 \times 10^{-4}$ J m^{-3}
P7.3 (a) $v = 223\bar{1}$ K, $\dfrac{C_{V,m}}{3R} = 0{,}0315$ (b) $v = 343$ K, $\dfrac{C_{V,m}}{3R} = 0{,}897$
P7.5 (a) $9{,}0 \times 10^{-6}$ (b) $1{,}2 \times 10^{-6}$
P7.7 $x_{máx} = a$
P7.11 $\dfrac{8\pi kT}{\lambda^4}$
P7.13 $\left(\dfrac{4}{c}\right)\sigma T^4$
P7.15 (a) $N = \left(\dfrac{2}{L}\right)^{1/2}$ (b) $N = \dfrac{1}{c(2L)^{1/2}}$ (c) $N = \dfrac{1}{(\pi a^3)^{1/2}}$ (d) $N = \dfrac{1}{(32\pi a^5)^{1/2}}$
P7.17 (a) sim (b) não (c) sim (d) não (e) não
P7.19 (a) não, não (b) não, $-k^2$ (c) não, não
P7.23 $\dfrac{(\hbar k)^2}{2m}$
P7.25 (a) $1{,}5a_0$, $4{,}5a_0^2$ (b) $5a_0$, $30a_0^2$
P7.31 5,35 pm
P7.33 (a) 811 K (b) 2,88 μm (c) $7{,}72 \times 10^{-4}$ (d) $2{,}35 \times 10^{-7}$

Capítulo 8

P8.1 $E_2 - E_1 = 1{,}24 \times 10^{-39}$ J, $n = 2{,}2 \times 10^9$, $1{,}8 \times 10^{-30}$ J
P8.3 $1{,}30 \times 10^{-22}$ J, $\hbar$
P8.9 (a) $T = |A_3|^2 = A_3 \times A_3^* = \dfrac{4k_1^2k_2^2}{(a^2 + b^2)\,\text{senh}^2(k_2L) + b^2}$
em que $a^2 + b^2 = (k_1^2 + k_2^2)(k_2^2 + k_3^2)$ e $b^2 = k_2^2(k_1 + k_3)^2$
P8.11 $g = \frac{1}{2}\left(\dfrac{mk}{\hbar^2}\right)^{1/2}$
P8.13 $0, \dfrac{3}{4}(2v^2 + 2v + 1)\alpha^4$
P8.15 (b) 0,0786
P8.17 $\alpha\left(\dfrac{v+1}{2}\right)^{1/2}, \alpha\left(\dfrac{v}{2}\right)^{1/2}$
P8.21 (a) $+\hbar$ (b) $-2\hbar$ (c) 0 (d) $\hbar\cos 2\chi$, $\dfrac{\hbar^2}{2I}, \dfrac{2\hbar^2}{I}, \dfrac{\hbar^2}{2I}, \dfrac{\hbar^2}{2I}$
P8.23 (a) 0, 0, 0 (b) $E = \dfrac{3\hbar^2}{I}$, $6^{1/2}\hbar$
(c) $E = \dfrac{6\hbar^2}{I}$, $12^{1/2}\hbar$
P8.25 $\theta = \arccos\dfrac{m_l}{\{l(l+1)\}^{1/2}}$, 54°44′, 0
P8.27 $\dfrac{\hbar}{i}\left(y\dfrac{\partial}{\partial z} - z\dfrac{\partial}{\partial y}\right), \dfrac{\hbar}{i}\left(z\dfrac{\partial}{\partial x} - x\dfrac{\partial}{\partial z}\right), \dfrac{\hbar}{i}\left(x\dfrac{\partial}{\partial y} - y\dfrac{\partial}{\partial x}\right), -\dfrac{\hbar}{i}\hat{l}_z$.
P8.31 (a) $3{,}30 \times 10^{-19}$ J (b) $4{,}95 \times 10^{-14}$ s^{-1} (c) menor, aumenta
P8.33 $2{,}68 \times 10^{14}$ s^{-1}
P8.35 (a) $E_{\pm 5} = 7{,}89 \times 10^{-19}$ J, $J_z = 5{,}275 \times 10^{-34}$ J s (b) $5{,}2 \times 10^{14}$ Hz
P8.39 $5{,}8 \times 10^{-11}$ N

Capítulo 9

P9.1 $n_2 \to 6$
P9.3 $R_{Li^{2+}} = 987\,663$ cm^{-1}, $\tilde{\nu} = 137\,175$ cm^{-1}, $185\,187$ cm^{-1}, $\tilde{\nu} = 122{,}5$ eV
P9.5 $^2P_{1/2}$ e $^2P_{3/2}$, $^2D_{3/2}$ e $^2D_{5/2}$, $^2D_{3/2}$
P9.7 $3{,}3429 \times 10^{-27}$ kg, 1,000272
P9.9 (a) 0,9 cm^{-1} (b) pequeno
P9.11 (b) $\tilde{\nu} = 4{,}115 \times 10^5$ cm^{-1}, $\lambda = 2{,}430 \times 10^{-6}$ cm, $\nu = 1{,}234 \times 10^{16}$ s^{-1}
(c) $\dfrac{23}{2}a_0, \dfrac{3}{4}a_0, \dfrac{43}{4}a_0$
P9.13 ±106 pm
P9.15 (b) $\rho_{nó} = 3 + \sqrt{3}$ e $\rho_{nó} = 3 - \sqrt{3}$, $\rho_{nó} = 0$ e
$\rho_{nó} = 4$, $\rho_{nó} = 0$ (c) $\langle r \rangle_{3S} = \dfrac{27a_0}{2}$
P9.19 (a) $\dfrac{Z}{a_0}$ (b) $\dfrac{Z}{4a_0}$ (c) $\dfrac{Z}{4a_0}$

P9.23 $\Delta l = \pm 1$ e $\Delta m_l = 0$ ou ± 1

P9.27 60 957,4 cm^{-1}, 60 954,7 cm^{-1}, 329 170 cm^{-1}, 329 155 cm^{-1}

P9.29 (a) afastando, $1{,}128 \times 10^{-3}$ c, $3{,}381 \times 10^{5}$ ms^{-1}

Capítulo 10

P10.9 $$E = \frac{-(\alpha_O + \alpha_N) \pm \{(\alpha_O + \alpha_N)^2 - 12\alpha_O\alpha_N\beta^2\}^{1/2}}{2},$$

$$E_{desloc} = \{(\alpha_O - \alpha_N)^2 + 12\beta^2\}^{1/2} - \{(\alpha_O - \alpha_N)^2 + 4\beta^2\}^{1/2}$$

P10.11 (b) $1{,}518\beta$, 8,913 eV

P10.13 (b) $\Delta E/\text{eV} = 3{,}3534 + 1{,}3791 \times 10^{-4}\ \tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ (c) 30 937 cm^{-1}

P10.19 $\dfrac{2(k - Sj)}{1 - S^2}$

P10.25 $j_0\{c_{Aa}^2(AB|AA) + c_{Aa}c_{Ba}(AB|AB) + c_{Ba}c_{Aa}(AB|BA) + c_{Ba}^2(AB|BB)\}$, $j_0\{c_{Aa}^2(AA|AB) + c_{Aa}c_{Ba}(AA|BB) + c_{Ba}c_{Aa}^2(AB|AB) + c_{Ba}^2(AB|BB)\}$

P10.29 (a) relação linear (b) −0,122 V (c) −0,174 V

Índice

(T) simboliza uma tabela na *Seção de dados.*

D

E

F

G

H

I

J

K

L

M

TABELA PERIÓDICA DOS ELEMENTOS

Período \ Grupo	1 I IA	2 II IIA	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIIIB	9 VIIIB	10 VIIIB	11 IB	12 IIB	13 III IIIA	14 IV IVA	15 V VA	16 VI VIA	17 VII VIIA	18 VIII VIIA
Período 1	1 H Hidrogênio 1,0079 $1s^1$																	2 He Hélio 4,00 $1s^2$
2	3 Li Lítio 6,94 $2s^1$	4 Be Berílio 9,01 $2s^2$											5 B Boro 10,81 $2s^22p^1$	6 C Carbono 12,01 $2s^22p^2$	7 N Nitrogênio 14,01 $2s^22p^3$	8 O Oxigênio 16,00 $2s^22p^4$	9 F Flúor 19,00 $2s^22p^5$	10 Ne Neônio 20,18 $2s^22p^6$
3	11 Na Sódio 22,99 $3s^1$	12 Mg Magnésio 24,31 $3s^2$											13 Al Alumínio 26,98 $3s^23p^1$	14 Si Silício 28,09 $3s^23p^2$	15 P Fósforo 30,97 $3s^23p^3$	16 S Enxofre 32,06 $3s^23p^4$	17 Cl Cloro 35,45 $3s^23p^5$	18 Ar Argônio 39,95 $3s^23p^6$
4	19 K Potássio 39,10 $4s^1$	20 Ca Cálcio 40,08 $4s^2$	21 Sc Escândio 44,96 $3d^14s^2$	22 Ti Titânio 47,87 $3d^24s^2$	23 V Vanádio 50,94 $3d^34s^2$	24 Cr Cromo 52,00 $3d^54s^1$	25 Mn Manganês 54,94 $3d^54s^2$	26 Fe Ferro 55,84 $3d^64s^2$	27 Co Cobalto 58,93 $3d^74s^2$	28 Ni Níquel 58,69 $3d^84s^2$	29 Cu Cobre 63,55 $3d^{10}4s^1$	30 Zn Zinco 65,41 $3d^{10}4s^2$	31 Ga Gálio 69,72 $4s^24p^1$	32 Ge Germânio 72,64 $4s^24p^2$	33 As Arsênio 74,92 $4s^24p^3$	34 Se Selênio 78,96 $4s^24p^4$	35 Br Bromo 79,90 $4s^24p^5$	36 Kr Criptônio 83,80 $4s^24p^6$
5	37 Rb Rubídio 85,47 $5s^1$	38 Sr Estrôncio 87,62 $5s^2$	39 Y Ítrio 88,91 $4d^15s^2$	40 Zr Zircônio 91,22 $4d^25s^2$	41 Nb Nióbio 92,91 $4d^45s^1$	42 Mo Molibdênio 95,94 $4d^55s^1$	43 Tc Tecnécio (98) $4d^55s^2$	44 Ru Rutênio 101,07 $4d^75s^1$	45 Rh Ródio 102,90 $4d^85s^1$	46 Pd Paládio 106,42 $4d^{10}$	47 Ag Prata 107,87 $4d^{10}5s^1$	48 Cd Cádmio 112,41 $4d^{10}5s^2$	49 In Índio 114,82 $5s^25p^1$	50 Sn Estanho 118,71 $5s^25p^2$	51 Sb Antimônio 121,76 $5s^25p^3$	52 Te Telúrio 127,60 $5s^25p^4$	53 I Iodo 126,90 $5s^25p^5$	54 Xe Xenônio 131,29 $5s^25p^6$
6	55 Cs Césio	56 Ba Bário	57 La Lantânio	72 Hf Háfnio	73 Ta Tântalo	74 W Tungstênio	75 Re Rênio	76 Os Ósmio	77 Ir Irídio	78 Pt Platina	79 Au Ouro	80 Hg Mercúrio	81 Tl Tálio	82 Pb Chumbo	83 Bi Bismuto	84 Po Polônio	85 At Ástato	86 Rn Radônio

O britânico **Peter W. Atkins** foi tutor em Química da Lincoln College – University of Oxford, na Inglaterra, da qual permanece como *fellow*. Nos Estados Unidos obteve o pós-doutorado pela University of California, Los Angeles (UCLA) e, de volta à terra natal, recebeu a medalha de honra da Royal Society of Chemistry, na qual atuou como membro conselheiro. Atkins foi, também, fundador e presidente do Comitê de Educação em Química da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) e membro da Divisão de Físico-Química e Biofísica-Química dessa mesma instituição. É autor consagrado de diversos livros didáticos e de interesse geral, líderes de vendagem em todo o mundo.

Julio de Paula é professor de química e decano da Faculdade de Artes e Ciências no Lewis & Clark College, onde, em 2010 se tornou vice-presidente associado e diretor de projetos especiais. Nascido no Brasil, de Paula graduou-se em química pela Rutgers, The State University of New Jersey, nos Estados Unidos – país em que também obteve o seu Ph.D. em biofísica-química na Yale University. Foi também professor de química na Haverford College. Por seu ilustre trabalho de pós-doutorado na Michigan State University, foi premiado com o título de *fellow* da National Institutes of Health. Em 2011, de Paula assumiu o cargo de Program Director na Divisão de Química da National Science Foundation. Desenvolve pesquisas nas áreas de espectroscopia molecular, biofísica-química e nanociência.

gen | LTC

www.grupogen.com.br
http://gen-io.grupogen.com.br

O desenvolvimento dos estudos sobre distúrbios climáticos e ambientais, nanociência, astrofísica, descobertas de novos elementos químicos, suas propriedades e utilizações, bem como a necessidade de buscar novos combustíveis e novos materiais, são alguns dos temas que fazem de ***Físico-Química*** uma obra extremamente atual e relevante para estudantes que utilizam esses conceitos em seus currículos acadêmicos.

Apresentada em dois volumes, com 23 capítulos, a nona edição de ***Físico-Química*** traz novas abordagens pedagógicas, centenas de exercícios e exemplos, ilustrações coloridas, listas de equações e informações adicionais. São apresentadas também seções com revisões de matemática associadas aos conteúdos abordados em alguns capítulos – recursos que facilitam o estudo, a rápida consulta e o aprendizado.

1

Físico-Química

gen | LTC

www.grupogen.com.br
http://gen-io.grupogen.com.br